

UNTERSUCHUNGEN ZUR FARBIGKEIT OXIDIEREND GEBRANNTER TONKERAMIK

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von Renate Nöller
aus Köln

Berlin ~~1983~~

1984

UNTERSUCHUNGEN ZUR FARBIGKEIT
OXIDIEREND GEBRANNTER TONKERAMIK

Inaugural Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereich Chemie
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von Renate Nöller
aus Köln

Berlin 1983

Leiter der Arbeit: Prof. Dr. H. Knoll

1. Referent : Prof. Dr. H. Knoll

2. Referent : Prof. Dr. W. Büsch

Tag der letzten mündlichen Prüfung : 10.2.1984

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	5
2. Untersuchtes Material	8
2.1. Herstellung der Brennserie	10
2.2. Synthese der Silikate mit unterschiedlichem Fe-Gehalt	10
3. Untersuchungsmethoden	12
Auswahlkriterien der struktur- und bindungs-empfindlichen Methoden. Meßbedingungen	
3.1. Röntgendiffraktometrie	12
3.2. Mössbauerspektroskopie	13
3.3. Schwingungsspektroskopie	18
3.4. Remissionsspektroskopie	21
3.5. Magnetochemische Messungen	24
4. Untersuchungsergebnisse	27
4.1. Farbbildung in Tonkeramiken	27
4.1.1. Tonbrennserie Rheinzabern	27
4.1.2. Rot/gelb-farbene Keramikscherbe (Tunesien)	31
4.1.3. Kalkarme Keramiken	35
4.2. Strukturen der Silikatphasen und ihre Veränderungen durch den Fe-Einbau	37
4.2.1. Diopsid	37
4.2.2. Wollastonit	57
4.2.3. Mullit	64
4.2.4. Gehlenit (Äkermanit)	68
4.2.5. Anorthit	83
5. Diskussion	89
5.1. Aussagegrenzen der Untersuchungsmethoden	89
5.2. Strukturelle Betrachtung zum Fe-Einbau in die Silikatphasen	92

5.3.	Ergebnisse zur Änderung der Silikatstrukturen durch den Fe-Einbau	97
5.4.	Theoretische Vorstellungen zur Bindung des Fe in den Silikatphasen	104
5.5.	Charakteristik der Gelbfarbigkeit	108
5.6.	Schlußfolgerung für Keramikscherben	114
6.	Zusammenfassung	117
7.	Literaturverzeichnis	119
8.	Anhang	130
8.1.	Röntgenfluoreszenzanalysen	130
8.2.	Mössbauerspektren	132
8.3.	Schwingungsbanden und Ramanspektren	145
8.4.	Remissionsbanden	163
8.5.	Magnetochemische Meßergebnisse	164

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Klärung der Farbigkeit von oxidierend gebrannter Tonkeramik ist kulturhistorisch von Interesse. Zu bestimmten Zeit-epochen verstanden es die unterschiedlichsten Kulturen, einenrot/gelb-farbenen Keramiktyp herzustellen. So zeigen die frühen Siedlungen des nahen Ostens (um 6000 v. Chr.) Keramiken mit roter Bemalung auf lederfarbenem Grund. Auch von der Samarra Ware aus Mesopotamien (5000-4500 v. Chr.) und von der Tell Halaf-Periode im Nordirak (4500-4000 v. Chr.) heißt es, daß rotgelbe Farbtöne zur Erzeugung starker Farbkontraste bei den Künstlern sehr beliebt gewesen seien, und daß diese Farbtöne durch Perfektion der Herstellungstechnik erzielt wurden (Charleston, 1977). Von späteren Epochen ist der protogeometrische Stil in Griechenland (1050-900 v. Chr. zu erwähnen, dessen Keramik einen durch die Brenntechnik bedingten rot-gelben Dekor aufweist, oder die gleichzeitig (1000 v. Chr.) liegende Remojadas-Epoche der Totonakenkultur an der Golfküste Mexikos.

Die Vielzahl der Beispiele führt zu der Vermutung, daß die Technik zur Erzeugung dieser Farbtöne oft und wohl auch zufällig entdeckt wurde. Durch gezieltes Einsetzen der empirisch gewonnenen Erkenntnisse gelang es, die sehr geschätzten Farbkontraste als Dekor auf Keramiken zu verwenden. Daß die hierbei gewählten Herstellungstechniken variierbar sind, lassen schon die von hellgelb bis braun und in allen Zwischenfarben vorkommenden Gelbtöne vermuten.

Das diesen unterschiedlichen Farbbildungen zu Grunde liegende physikalisch-chemische Prinzip ist nicht bekannt.

Chemisch betrachtet sind sowohl die roten als auch die gelben Farbtöne allein auf den Eisengehalt des Tonmaterials zurückzuführen. Während für den Rotton der Gehalt an freiem Eisen-oxyd in der Hämatitphase verantwortlich zu machen ist, gelang es nicht, eine den Gelbton verursachende Mineralphase zu bestimmen.



Die Aussagen über die gelbe Eisenkomponente sind sehr umfangreich. Ihnen gemeinsam ist allein die Tatsache, daß ein hoher Kalkgehalt zur Erzeugung des gelben Farbtons notwendig ist, falls die Keramik über 300°C gebrannt ist (Klaarenbeck, 1961; Sandford, Liljegren, 1964; Peters, Jenni, 1973; Noll, 1978). Bei niedrigen Temperaturen können die OH-haltigen Tonminerale oder Goethit (α -FeOOH) gelbe Farbträger sein (Winnacker, Küchler, 1959).

Bei der Betrachtung der in Keramiken vorkommenden Ca-haltigen Mineralphasen kämen neugebildeter Diopsid, weniger der Gehlenit mit Einbau von Fe^{2+} in Frage. Wollastonit zeige wenig, Anorthit überhaupt keine Gelbfärbung (Peters, Jenni, 1973). Auch die Karbonate und das Verhältnis Anorthit zu Gehlenit werden für die Gelbfärbung als entscheidend angesehen (Schmidt, 1977). Für Sandford und Liljegren, 1964 ist eine dünne Schicht Ca-Ferrit um CaO der Gelbträger. Klaarenbeck, 1961 glaubt ihn in einer siliziumreichen Schmelze mit CaO, MgO und α -Fe₂O₃ oder in Ca-Silikaten mit Fe^{3+} -Einbau gefunden zu haben. Auch in amorphen Bereichen des Kristallgitters verteiltes Fe^{3+} oder submikroskopisches feines heterogenes α -Fe₂O₃, das bei höheren Temperaturen als feinverteiltes Fe^{2+} in den Silikatstrukturen vorliegt, soll den Gelbton erzeugen (Lehmann, 1969). Ähnlich ist die Vorstellung Heimanns und Franklins, 1980, die davon ausgehen, daß etwas Eisenoxyd unter Gelbfärbung in die Kristallgitter von sich neubildenden Ca-Silikaten aufgenommen wird.

Die Farbänderung von rot nach braun oberhalb von 1100°C sei auf die Bildung von Fayalit (Fe₂SiO₄) bei illitischem Tonmaterial zurückzuführen und käme durch Mischung der purpurroten Hämatitfarbe mit der grünen Fayalitfarbe zustande (Maggetti, 1975). Über die Remissionsspektroskopie hingegen kann der direkte Bezug zwischen α -Fe₂O₃-Abbau und Zunahme der Gelbfärbung beim Tempern von Ca-reichen Tonkeramiken hergestellt werden (Knoll, 1976, 1978), so daß eine Beteiligung des α -Fe₂O₃ selbst an der gelben Farbkomponente ausgeschlossen werden müßte.

Diese Erklärungen für den gelben Farbton sind unbefriedigend. Sie zeigen zum einen empirische nicht weiter erklärte Mineralphasenverhältnisse. Zum anderen werden Ca-Silikate für den Gelbton verantwortlich gemacht, die in der Natur niemals gelb vorkommen (z. B. ist Diopsid mit Eiseneinbau grün). Nicht zuletzt wird die Erklärung in amorphe Gitterbereiche mit submikroskopisch feinverteiltem Hämatit oder Fe^{3+} gelegt, was immer man darunter auch verstehen mag.

Deutlich wird, daß man trotz der vielen Hypothesen keine rechte Erklärung für den gelben Farbton in Keramiken hat. Gewiß ist er auch nicht der roten Mineralphase des Hämatits entsprechend in einer einzigen gelben Mineralphase zu finden, selbst wenn diese Rolle oft dem Diopsid zugesprochen wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte hauptsächlich die Ursache der unterschiedlichen gelben Farbtöne von Tonkeramiken geklärt werden. Durch Untersuchung des Einflusses von Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} auf die in diesen Keramiken vorhandenen Silikatstrukturen werden die zur Gelbfärbung führenden Charakteristika näher bestimmt. Dabei geht es in erster Linie nicht um die vollständige Aufklärung von Silikatstrukturen, sondern um die Beurteilung von Änderungen in bekannten Strukturen.

2. UNTERSUCHTES MATERIAL

Der Problemstellung gemäß, die Ursachen der Farbigkeit oxidierend gebrannter Tonkeramiken aufzuklären, werden entsprechende Tonmaterialien und Artefakte untersucht. Ein Ton aus Rheinzabern, der auch für die antike Keramikproduktion von Bedeutung war, dient zur Herstellung von Brennserien (Nr. 252-277) mit unterschiedlichem Ca-Gehalt. Eine rot/gelb-farbene rezente Keramik aus Tunesien (Nr. 0229) von ähnlicher Zusammensetzung wird mit ihm verglichen. Kalkarme Keramiken unterschiedlicher Herkunft und Farbigkeit sollen beim Tempern die Rotfärbung bestätigen. Die sich in den Mehrstoffsyste men der Tonkeramiken in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und den Temperbedingungen bildenden Mineralphasen sind hinsichtlich ihrer Stabilität in der Literatur diskutiert (Schairer, Osborn, 1950; Kulbilk i, 1958; Cole, Segnit, 1962; Segnit, Anderson, 1971; Iberg, 1971; Iberg, Peters, Mummental, 1972; Peters, Jenni, 1973; Maggetti, 1981). Inwieweit sie zur Farbigkeit von Tonsystemen beitragen, soll mit diesen Beispielen geklärt werden. Am häufigsten sind die Silikatphasen des Diopsids, Wollastonits, Mullits, Gehlenits (Äkermanits) und Anorthits nachzuweisen. Eine Übersicht über für den Fe-Einbau bedeutsame strukturelle Größen dieser Silikate gibt Tabelle 2. Da angenommen werden kann, daß für die Scherbenfarbe die Reaktion des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit den genannten Silikaten eine entscheidende Rolle spielt, werden diese Silikate synthetisiert und ihre Reaktion mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sowie die strukturellen Änderungen in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration ermittelt.

	Diopsid	β-Wollastonit	Mullit	Gehlenit (Ge)*	Anorthit
1. Silikattyp	Kettensilikat $\infty [\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	Kettensilikat $\infty [\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	Kettensilikat $\infty [\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	Gruppensilikat $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	Gerüstsilikat $[\text{SiO}_2]$
2. Symetrie	monoklin	β =triklin (α =monoklin)	orthorhombisch	tetragonal	triklin
Raumgruppe	C2/c	$P2_1/a$ (P1)	Pbam	$P4_2/m$	P1
3. Formel- einheit /Elem.zelle	4 $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$	6 $[\beta-(\text{CaSiO}_3)]$	$\sim [\text{Al}_6\text{Si}_{13}\text{O}_{19.5}]$	2 $[\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7]$	8 $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
4. Koordinations- zahl für Ca:	6+2entfernte	4 planar+2entf.		8kub (Äk) 4 tetr.	6+1entfernter
für Mg:	6okt		4tetr., 6okt.	(Ge) 4 tetr.	4 tetr.
für Al:			4 tetr.	(Ge)(Äk)4tetr.	4 tetr.
5. Ionenabstand (Å)					
Ca-O:	2.35(4), 2.55(2), 2.74(2)	2.27-2.55(6), 2.64(1)		2.44(4), 2.68- 2.71(4)	2.28-2.82
Mg-O:	2.1, 2.06, 2.05			(Äk) 1.63	
Al-O:			1.77-1.8 tetr. 1.85-1.95 okt.	(Ge) 1.87	1.75
Si-O:	1.56-1.65	1.55-1.78		(Ge) 1.63	1.61

Tabelle 2. Strukturelle Größen der untersuchten Silikate

* (Äk)=Äkermanit

2.1. Herstellung der Brennserie

Nach der Aufbereitung des Tons (Hoffmann, 1983) werden die Proben in oxidierender Atmosphäre innerhalb von 2 Stunden auf 550°C erhitzt. Die weitere Temperaturerhöhung erfolgt in Schritten von 50°C pro 30 Minuten. Bei 1100°C wird die Temperatur 1 Stunde lang konstant gehalten. Nach denselben Temperbedingen werden Brennserien mit 15% CaCO_3 -Zugabe und mit 35% CaCO_3 -Zugabe hergestellt. Das CaCO_3 wird dem Rohton mechanisch zugemischt.

2.2. Synthese der Silikate mit unterschiedlichem Fe-Gehalt

Soweit die Silikate nicht in einem äußerst reinen Zustand zur Verfügung stehen, werden sie synthetisch hergestellt (eine Ausnahme bildet eine grünfarbene natürliche Diopsidprobe und ihre sich beim Tempern auf 1100°C grüngelblich verfärbende Komponente). Die Bildung erfolgt durch Reaktion im festen Zustand, wie sie der Bildung dieser Silikate in den Keramiken entspricht. Eingesetzt werden käufliches CaCO_3 , MgCO_3 , Al_2O_3 und SiO_2 -Gel in der der Stöchiometrie des herzustellenden Silikats entsprechenden Menge. Der Glühverlust wird hierbei berücksichtigt. Nach Angabe des Herstellers (Firma Merck) beträgt die Korngröße von Al_2O_3 0.063-0.2 mm, die von SiO_2 0.063 mm. Ein gutes Mischen der Substanzen und anschließendes Pressen unter 10 kbar erhöht die Reaktionsfähigkeit an den Korngrenzen. Getempert wird nach langsamem Aufheizen über 6 Stunden bei 1170°C, 24 Stunden lang. Die so erhaltene Pille wird wieder zerkleinert und erneut gepresst und getempert. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, bis röntgenographisch keine Änderung des Reaktions-

produktes mehr festgestellt werden kann und die für das jeweilige Silikat typischen Röntgenreflexe identifizierbar sind. Die weitere Reaktion der Silikate mit unterschiedlichen Mengen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erfolgt unter denselben Bedingungen. Die vorher weißen Silikatproben zeigen nun unterschiedliche gelbe Farbtöne. Die Siebanalyse ergibt, daß die Korngrößen der so hergestellten Silikatproben kleiner als 0.33μ sind.

3. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Die struktur- und bindungsspezifischen Untersuchungsmethoden werden so ausgewählt und eingesetzt, daß durch die über sie gefundene Aufklärung ein Modell für das Gelb in Keramiken aufgestellt werden kann. Hierzu werden die für die Farbgebung in Frage kommenden Mineralphasen identifiziert und bezüglich einer Änderung bei Fe-Einbau röntgenographisch untersucht. Es wird vermutet, daß Oxidationsstufe und Einnahme der Gitterpositionen des Fe innerhalb dieser Phasen, die über die Mössbauerspektroskopie zu ermitteln sind, farbbestimmend wirken, da die Ursache für die Farbgebung bei den 3d Elementen allein in der über die Umgebung hervorgerufenen Anordnung ihrer Elektronenzustände liegt. Über die Schwingungsspektroskopie können durch den Fe-Einbau erzeugte Änderungen der näheren strukturellen Umgebung beobachtet werden. Die Remissionsspektroskopie gibt näherungsweise Auskunft über die strukturbedingte Besetzung der Energieniveaus des Fe mit Elektronen. Diese den Bindungscharakter des Fe in den Silikatstrukturen bestimmenden Gegebenheiten sind über magnetochemische Messungen, die auch Spinnpaarung und somit kovalente Bindungsanteile registrieren, genauer definierbar.

3.1. Röntgendiffraktometrie

Die Bestimmung der Mineralphasen der Tonkeramiken erfolgt über die Röntgendiffraktometrie. Die Zerlegung des Mehrstoffsystems in die einzelnen Komponenten ist soweit möglich, als keine Überlagerungen ihrer charakteristischen Peaks stattfinden. Die Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie in einem Phasengemisch liegt etwa bei einer Teilchengröße von 2μ . Infolge der thermischen Zersetzung und

Neubildung der Phasen beim Brennen von Tonkeramiken können alle Übergänge vom Grobkristallinen bis zum Kryptokristallinen und Glas vorhanden sein. So muß neben den identifizierbaren Mineralphasen auch mit einem Anteil röntgenamorpher Matrix gerechnet werden. Dieser macht sich im Röntgendiagramm an dem erhöhten Untergrund bei niedrigen Thetawinkeln bemerkbar. Die Mengenanteile der Komponenten ändern sich beim Tempern ihrem Löslichkeitsvermögen entsprechend. Bei Temperaturen unterhalb 1000°C spielen die als Mineralisatoren für die Neubildungen dienenden durch die thermische Anregung freigesetzten Ionen in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit eine große Rolle. Es wird vermutet, daß sich bei der Brennserie auch der Einfluß der Ca-Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit über den Anteil der röntgenamorphen Matrix bemerkbar macht.

Ferner soll geklärt werden, ob sich bei der Reaktion des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit den Silikatphasen eine neue Phase von gelber Farbe bildet oder ob die Silikate durch den Einbau von Fe-Ionen Änderungen in ihrer Struktur erfahren. Strukturänderungen können leicht bei Gitterkonstantenverschiebungen über Peakverlagerungen in den Spektren der mit Fe dotierten Silikatproben im Vergleich zu denen der reinen Silikatproben festgestellt werden.

Gemessen wird mit einem Phillips-Diffraktometer APD 20 mit Cu-K α -Strahlung. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgt über die ASTM Kartei.

3.2. Mössbauerspektroskopie

Mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie kann geklärt werden, ob die rot/gelb-Farbigkeit durch unterschiedliche Oxidationsstufen des Eisens bedingt ist und welche Gitterposi-

tionen vom Fe in den einzelnen Silikatstrukturen besetzt werden. Der relative Anteil der einzelnen Fe-Komponenten kann ebenfalls bestimmt werden.

Gemessen wird die rückstoßfreie Resonanzabsorption von γ -Strahlen niedriger Energie (10-150 keV), die den reinen Nuklearübergängen ohne Phononenübergängen entsprechen ($E_\gamma = \Delta E_{A-E_{\text{Kern}}}$). Dies wird dadurch ermöglicht, daß sowohl die in der Quelle als auch die im Absorber betrachteten Nuklide in einem Kristallgitter gebunden sind, dessen Masse als unendlich groß angesehen werden kann. Von daher erleiden die γ -Strahlen keinen Energieverlust durch Rückstoß. Da Resonanzabsorption nur dann eintritt, wenn die Nuklide der Quelle und des Absorbers das gleiche Feld besitzen, wird durch zyklische Geschwindigkeitsänderung der Quelle zum Absorber über den Dopplereffekt eine Energieverschiebung der γ -Strahlen erreicht, die den Resonanzbedingungen gerecht wird und so charakteristische Absorptionen bei einer bestimmten Geschwindigkeit hervorruft. Die Energie wird in mm/s angegeben. Die Resonanzlinien zeigen kleine charakteristische Energieverschiebungen, die daher rühren, daß das Fe in der Quelle und dem Absorber unterschiedlich gebunden ist. Sie stehen in direktem Zusammenhang mit den Kernübergangsenergien, die durch die elektrische Umgebung des Kerns durch 'hyperfine interactions' beeinflußt sind. So ist es möglich, über die nuklearen Phänomene Aussagen zur Umgebung des Fe-Kerns zu machen. Die betrachteten Größen sind die Isomerieverschiebung δ , die Quadrupolaufspaltung ΔE und die magnetische Aufspaltung ΔM (Abb. 3.2.) (Wertheim, 1964; Eyges, 1965; Dale, 1975).

Die Isomerieverschiebung δ steht in direktem Zusammenhang mit der s-Elektronendichte. Sind weniger Elektronen in den äußeren Orbitalen, so ist eine größere Ladungsdichte am Kern durch Kompression der atomaren Wellenfunktionen und eine kleinere Verschiebung (E_δ) zu erwarten. Hierüber können die Oxidationsstufen des Fe bestimmt werden. So liegt

die Isomerieverschiebung bei eisenhaltigen Silikaten für Fe^{3+} zwischen 0.34 und 0.41 mm/s, während sie für Fe^{2+} zwischen 0.97 und 1.18 mm/s liegt. Eine weitere Verkleinerung von δ kann bei zunehmender Elektronendelokalisation, kovalenter Bindung oder Polarisierung erwartet werden (Annersten, 1974). So steht die Isomerieverschiebung auch in direktem Zusammenhang mit der Metall-Liganden Wechselwirkung (Bindungsabstand, Ligandenfeldstärke, Bindungsart).

Die Quadrupolaufspaltung ΔE , die von der Wechselwirkung des magnetischen Kerns und dem elektrischen Feld bei der Spinquantenzahl >1 herrührt, gibt Aufschluß über nicht einheitliche elektromagnetische Kräfte, die eine Abweichung von der Kugelsymmetrie des Kerns hervorrufen. So machen sich steigende Verzerrungen des oktaedrischen Koordinationspolyeders bei Fe^{2+} in einer Verkleinerung der Quadrupolaufspaltung bemerkbar, da sich hier Valenzeffekt und Gittereffekt mit wachsender Verzerrung stärker kompensieren. Bei Fe^{3+} hingegen, das keinen Valenzeffekt besitzt, beobachtet man mit zunehmender Verzerrung eine Zunahme der Aufspaltung. Auch unterschiedliche Feldgradienten benachbarter Kationen und die Änderung der effektiven Ladungszahl des Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Bindungsart zu dem Fe-Ion sind über die Quadrupolaufspaltung zu beobachten. Zur Unterscheidung von Fe^{2+} und Fe^{3+} ist die Quadrupolaufspaltung weniger signifikant als die Isomerieverschiebung (Iwamoto, 1978). Sie reicht für Fe^{2+} in oktaedrischer Koordination von 1.5 bis 3.02 mm/s und für Fe^{3+} von 0.5 bis 2 mm/s.

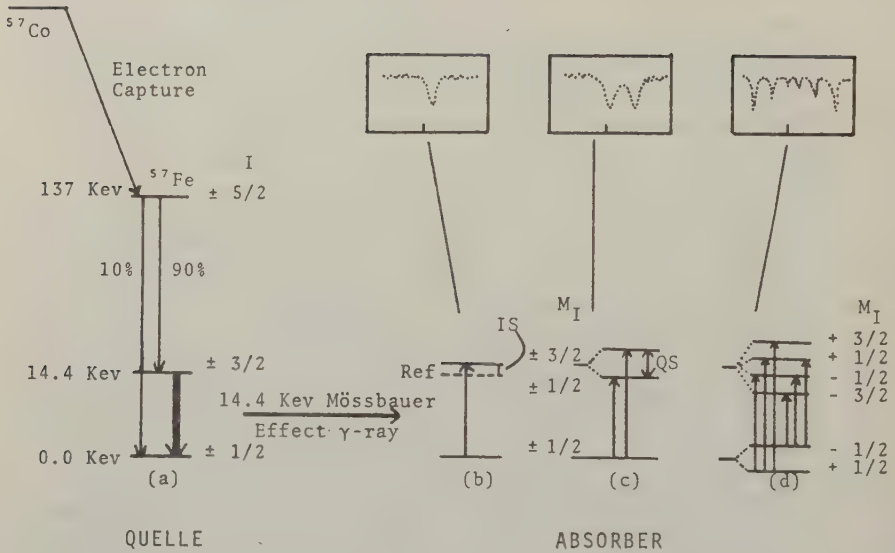


Abb. 3.2.

- Erzeugung der ^{57}Fe γ -Strahlen durch Elektroneineinfang von der ^{57}Co Quelle.
- Absorption der γ -Strahlen vom ^{57}Fe der Probe bei der Energie IS (Isomershift) in bezug zu einem Standard (Ref.).
- Aufspaltung der Energieebenen durch QS (Quadrupolaufspaltung).
- Aufspaltung der Energieebenen durch ein magnetisches Feld. (nach Huggins, 1976).

Sowohl die Isomerieverschiebung als auch die Quadrupolaufspaltung nehmen mit zunehmender Koordinationszahl des Fe-Ions zu (Bancroft, Maddock, Burns, 1967).

Über den nuklearen Zeeman Effekt kann bei magnetischem Feld der Grundzustand mit dem magnetischen Moment $I = 1/2$ in zwei, der angeregte Zustand ($I = 3/2$) in vier Zustände aufgespalten werden. Diese als magnetische Aufspaltung ΔM zu registrierende Größe ist charakteristisch für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Über den relativen Flächenanteil kann so eine eindeutige quantitative Bestimmung des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vorgenommen werden.

Zur Bestimmung von Oxidationsstufe und Gitterposition des Eisens in den Silikaten sind die paramagnetischen Komponenten zu berücksichtigen und mit den aus der Literatur bekannten charakteristischen Werten für δ und ΔE zu vergleichen. Als Interpretationshilfe wird die allgemein gültige Darstellung nach Iwamoto, 1978 und Bancroft, Maddock, 1967 gewählt, wobei berücksichtigt werden muß, daß sich je nach Silikatstruktur die Grenzwerte verschieben können.

Die ^{57}Fe -Mössbauerspektren werden bei Raumtemperatur mit dem Spektrometer AME-30.comp. (Elscint) in Transmissions-technik aufgenommen. Zur Erzeugung der γ -Strahlen wird eine 25 mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ Strahlenquelle verwendet. Abb. 3.2. zeigt das Zerfallschema einer solchen Quelle. Der bei 14.4 keV liegende angeregte Zustand des Fe^{57} entspricht der Energie der γ -Strahlen. Die Geschwindigkeit der Quelle wird durch gleichzeitige Messung der Absolutgeschwindigkeit mit einem Laser-Interferometer geeicht. Der γ -Strahl-Fluß des Absorbers wird mittels eines NaJ (TI)-Szintillationsdetektors (Harshaw) registriert. Die Impulse werden in 500 bzw. 1000 Speicherkanälen eines Promeda-Vielkanalanalysators (Elscint) geschwindigkeitsabhängig aufsummiert. Dieser handelt zeitabhängig und ist genau auf die Wellenform synchronisiert.

3.3. Schwingungsspektroskopie

Infrarot- und Ramanspektren registrieren feinste Änderungen in den Silikatstrukturen, wie sie beim Einbau von Fe in der nächsten Umgebung des Fe-Ions hervorgerufen werden müssen. Bei der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlen mit dem Festkörper werden bei Änderung des Dipolmoments des schwingenden Körpers, wie dies für asymmetrische Streck- oder Beugeschwingungen zutrifft, die infrarot-aktiven Schwingungen hervorgerufen. Symmetrische Streckschwingungen, die bei Änderung der Polarisierbarkeit entstehen, sind ramanaktiv (Lehmann, Dutz, 1959).

Da Si-O Schwingungen im allgemeinen schlecht polarisierbar sind, sind die stärkeren Raman Banden Metall-Sauerstoff-Schwingungen. Bei diesen sind brückenbildende Metallionen, die zumeist π -Bindungen eingehen, schlechter polarisierbar als gruppenbildende Metallionen, welche starke und breite Banden bei 600 und 400-300 cm^{-1} ausbilden.

Im Ramanspektrum kommen im Gegensatz zum Infrarotspektrum keine Überton- und Kombinationsbanden vor. Die Bandenzahl entspricht der Symmetrie der Struktur, die Frequenz der Natur des Metallions.

Im Schwingungsspektrum von Silikaten sind die Absorptionsbanden, ihre Lage, Intensität und Form in erster Linie von der Struktur der Silikate abhängig (Gadsden, 1975). Gittersymmetrie, Koordinationszahlen, Bindungsabstände, Wertigkeiten der Ionen, Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, isomorpher Ionenersatz, Deformationen usw. machen sich an der Anzahl der Hauptschwingungen bemerkbar. Je unsymmetrischer ein Gitter ist, desto mehr Schwingungen treten in Erscheinung. Bei ungeordneten Strukturen erscheinen durch Überlagerung zahlreicher Schwingungen breite Banden.

Betrachtet man die einzelnen Silikatgruppen, so ist vom Gerüst- zum Inselsilikat hin mit abnehmender Verknüpfung der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder eine Verschiebung der Schwingungsbanden zu größeren Wellenlängen feststellbar (Keller, Spotts, Biggs, 1952).

Bei der Betrachtung einer Silikatgruppe, z. B. der Ketten-silikate, ist die unterschiedliche Verknüpfung der Tetraeder innerhalb einer Kette im Spektrum zu bemerken. Wird in eine Silikatstruktur ein Kation eingebaut, so kann sich bei großer Einbaumenge, oder wenn das eingebaute Kation in seinen chemisch-physikalischen Eigenschaften sehr verschieden von demjenigen ist, dessen Gitterplatz es einnimmt, die Symmetrie durch Punktgruppenänderung erniedrigen oder erhöhen. Dies macht sich an der Anzahl der Grundschiwungsbanden bemerkbar. Ändert sich die Symmetriegruppe des Silikates nicht, so bleibt das Schwingungsspektrum, das hauptsächlich von den $[\text{SiO}_4]$ -Tetraederschwingungen geprägt wird, im wesentlichen erhalten. Die bei hohen Frequenzen liegenden Streckschwingungen der starken Si-O oder Al-O-Bindungen in dem Tetraedernetz werden nur leicht im Vergleich zu den viel schwächeren bei niedrigen Frequenzen liegenden Ca-O, Na-O usw.-Bindungen bei Kationenaustausch beeinflusst. Alle Silikate haben bei 1000 cm^{-1} eine starke Bande (Si-O Streckschwingung), die je nach Silikatgruppe einen bestimmten Wert einnimmt (Saksena, 1961). Die Frequenz dieser starken Bande steht in direktem Zusammenhang mit der Größe des die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder verbindenden Kations. Sie nimmt ab, wenn der Radius dieses Ions zunimmt. Die Eigenfrequenzen für die die Silikattetraeder verbindenden Kationen liegen im Bereich $<400 \text{ cm}^{-1}$ (Farmer, 1974).

Nach Tarte, 1967 können Schwingungsspektren nach der Theorie der getrennten Tetraeder- und Oktaederschwingungen interpretiert werden, wenn man Kombinationsfrequenzen außer Betracht läßt. Für die Olivine z. B. gibt er den Bereich zwischen $1000\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ für die $[\text{SiO}_4]$ -Schwingungen an.

Die vom Kation abhängigen Oktaederschwingungen machen sich im Bereich zwischen $450\text{--}280\text{ cm}^{-1}$ bemerkbar. Diese Oktaederbanden können bei Änderung des Kations im Gegensatz zu den Tetraederschwingungen auch ihre Intensität und ihr Profil ändern.

Ist das neueingebaute Kation schwerer als dasjenige, dessen Gitterplatz es einnimmt und vergrößern sich die Bindungsabstände, so werden die Schwingungsbanden energieärmer. Dieser Effekt ist linear (Omori, 1961).

Die Koordinationszahl eines Kations macht sich auf das Schwingungsspektrum so bemerkbar, daß ein Kation bei höherer Koordinationszahl niedrigere Schwingungsenergien aufweist und so eine Verschiebung der Banden zu größeren Wellenlängen hin stattfindet. Bei kleineren Bindungsabständen, wie sie bei kleinerer Koordinationszahl vorliegen, wirken größere Kraftkonstanten zwischen Kation und Sauerstoffionen, die quantenmechanische Wechselwirkung nimmt zu, so daß die Schwingungsenergie zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben wird. Die Änderung der Koordinationszahl ist am besten bei leichten Ionen mit hoher Wertigkeit im Schwingungsspektrum erkennbar. Bei Zunahme der Wertigkeit des Kations verschieben sich die Schwingungsbanden zu höheren Frequenzen, sie werden energiereicher. Aus dieser Verschiebung ist es möglich die Wertigkeit eines Kations zu bestimmen (Povarennykh, 1978).

Die Bindungsstärke ändert sich in direktem Verhältnis zu dem Produkt der Elektronegativitäten der schwingenden Ionen und im umgekehrten Verhältnis zu den Bindungsabständen. Ist die Elektronegativität des neueingebauten Kations größer als die des vorher auf der Gitterposition sitzenden Kations, so ist die Bindungsstärke größer, so daß sich die Schwingungsbanden zu kleineren Wellenlängen hin verschieben (Milkey, 1960). Nach den Elektronegativitätswerten verhält sich z. B. die Bindungsstärke von $\text{Si-O} : \text{Fe-O} : \text{Ca-O}$ wie $1.8 : 1.8 : 1$. Auch ist es möglich, daß sich z. B. die größere

Feldstärke eines Kations im Schwingungsspektrum so bemerkbar macht, daß entartete Schwingungen bei Frequenzerhöhungen aufspalten, was mit der stärkeren Deformation der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zusammenhängt. Bei Einbau des Fe muß auch der beträchtliche Kovalenzgrad, der starke Wechselwirkung zwischen Fe und dem Sauerstoff hervorruft, einen großen Effekt auf das Anionenspektrum haben.

Die Interpretation der Infrarot- und Ramanspektren erfolgt parallel und über Literaturvergleich, da eine rechnerische Zuordnung der Banden im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen werden kann.

Zur Aufnahme der IR-Spektren dienen die Spektralphotometer IR 11 und IR 12 der Firma Beckman. Gemessen wird die Transmission gegen $\lambda(\text{cm}^{-1})$. Ca. 3 mg Einwaage der Proben werden für den Bereich von $0-300 \text{ cm}^{-1}$ mit Polyäthylen aufgeschlämmt und für den Bereich von $300-1400 \text{ cm}^{-1}$ als KBr-Pillen gepresst.

Die Ramanspektren werden im Bereich $0-1500 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Zum Einsatz kommt das Laser-Raman-Spektrometer Cary 82 mit 3-fach Monochromator. Lichtquelle ist der rote Krypton (6471 Å mit 400 mW)- oder der blaue Argon (4880 Å mit 1600 mW)-Ionengas-Laser.

3.4. Remissionsspektroskopie

Die über die Remissionsspektroskopie erhaltenen optischen Spektren können allgemein zur Farbbestimmung herangezogen werden. Analog zu den in Transmission gemessenen Absorptionskurven wird bei opakem Material der diffuse Anteil des reflektierten Lichts (I/I_0) über die Remissionskurven in Abhängigkeit von der Wellenlänge registriert. Voraussetzung hierbei ist die Annahme unendlicher Schichtdicke (die schon

ab 3 mm gegeben ist) und diffuse Streuung, die die Gültigkeit der Kubelka-Munk Funktion zuläßt $\left[\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \right]$

Das absolut gemessene Remissionsvermögen R_∞ wird über das relative Remissionsvermögen R'_∞ gegen einen nicht absorbierenden Standard gemessen. Scheinbare Extinktionskurven erhält man, indem $\log F(R_\infty)$ gegen λ aufgetragen wird. Diese Kurven werden als 'typische Farbkurven' bezeichnet (Kortüm, 1969).

Die Intensität der in Reflexion gemessenen Farbkurven ist vor allem von der Korngröße des Materials abhängig. So findet bei Korngrößenverkleinerung eine Abflachung der Banden und Rotverschiebung statt. Auch Packungsdicke, Kristallform und Brechungsvermögen bestimmen die Charakteristik der Farbkurven, was über die durch bestimmte Elektronenanordnung hervorgerufene Bindung der Substanz verstanden werden muß.

Charakteristische Farben von Strukturen mit Ionen der Übergangsmetalle sind bedingt durch Elektronenübergänge innerhalb der ungefüllten d-Orbitale der Ionen und ihrer elektromagnetischen Wechselwirkung zu den Nachbarionen. Bei schwacher Wechselwirkung sind die Farben heller, bei starker sind sie dunkler.

Das Auftauchen neuer Banden im Remissionsspektrum gibt einen Hinweis auf Änderungen in der Wertigkeit, in der Koordinationszahl, in der Natur der Liganden oder auf Störungen im Koordinationspolyeder. Bandenverlagerungen, die in der Größenordnung von 100 cm^{-1} stattfinden können, deuten auf Polarisierungseffekte infolge veränderten Bindungsabstands zwischen dem Metall und dem Anion oder auf andersartige magnetische Wechselwirkung hin. Die theoretische Erklärung dieser Effekte ist durch die Kristall- oder Ligandenfeldtheorie gegeben, die so direkt zur Interpretation von Remissionsspektren angewendet werden kann.

Wird ein Metallion in ein Kristall- oder Ligandenfeld gebracht, so wird die Entartung des Elektronenverbandes durch

die Umgebungsänderung zum Teil aufgehoben (Burns, 1970). Diese Aufspaltung der Elektronenzustände bewirkt die Stabilisierung des Metallions mit der Umgebung angepaßten Orbitalfunktionen. Die so beim Übergang vom Grundzustand zum angeregten Zustand erzeugte Zahl elektronischer Energieebenen macht sich bei Besetzung mit Elektronen in den Spektren bemerkbar.

Man unterscheidet zwischen inneren Elektronenübergängen, bei denen die Zahl der Elektronen im Grundzustand und im angeregten Zustand erhalten bleibt, und Ladungsaustauschübergängen, bei denen diese Zahl nicht erhalten bleibt. Erstere sind Laporte verbotene d-d Übergänge, die sich in schwachen Banden im niederenergetischen Bereich ($6000-30000\text{ cm}^{-1}$) zeigen. Sie können teilerlaubt sein, wenn die Kationenlücke kein Symmetriezentrum besitzt, was zu d-p Orbitalmischungen führt, zu deren Ausgleich ein d-d Übergang stattfinden darf (Bates, 1962). Ladungsaustauschübergänge finden zwischen Metall und Liganden oder zwischen Metallen unterschiedlicher Wertigkeit statt. Ihre Energie liegt wesentlich höher ($>20000\text{ cm}^{-1}$), die Übergänge sind erlaubt und führen zu sehr intensiven Banden (White, Keester, 1966).

Da die Wechselwirkung zwischen Metall und Umgebung in einer Silikatstruktur nicht als rein elektrostatisch betrachtet werden kann und ein infolge Ladungsasymmetrie bedingter kovalenter oder polarisierter Bindungsanteil berücksichtigt werden muß, kann die Interpretation der Spektren nicht über die Kristallfeldtheorie erfolgen, sondern muß durch die Orbitalüberlappungen mit einbeziehende Ligandenfeldtheorie ersetzt werden. Tanabe und Sugano, 1954 berücksichtigten bei ihren gruppentheoretischen Berechnungen für die Energiezustände der einzelnen Metallkationen in oktaedrischer Umgebung die interelektronische Wechselwirkung über die Racah Parameter B und C in Abhängigkeit von unterschiedlichen Ligandenfeldstärken. Mit Hilfe ihrer aufgestellten Diagramme sollte es möglich sein, die Energie- und Besetzungs-

zustände des Fe-Ions in den unterschiedlichen Silikaten näherungsweise zu ermitteln.

Um aus den aus den Remissionsspektren erhaltenen Energiewerten die Aufspaltungsenergie Δ und die entsprechenden Elektronenübergänge und Besetzungszustände der Energieniveaus für das Fe über die Tanabe Sugano Diagramme ermitteln zu können, wird die Elektronenwechselwirkung über folgende Racah-Parameter berücksichtigt: für Fe^{3+} mit $B = 1100 \text{ cm}^{-1}$ und für Fe^{2+} mit $B = 1058 \text{ cm}^{-1}$, da hiernach die Diagramme berechnet sind. Für Silikatstrukturen ist diese aus der Komplexchemie stammende Interpretationsmöglichkeit problematisch. Da sie lediglich als Verständnishilfe dienen kann, wird auf die präzise Angabe aller einzelner Übergänge verzichtet. Auch wird die Umzeichnung der Remissionsspektren in 'typische Farbkurven', die zusätzlich eine Interpretation der Bandenintensitäten zuließe, nicht vorgenommen.

Die Reflexionsspektren werden mit dem Beckman-Spektralphotometer DK 2 mit Remissionsansatz (Modell 5270) aufgenommen. Als Strahlenquelle dient eine Deuterium-(<350 nm)/Wolframlampe (350-700 nm). Das nach der Absorption an unendlicher Schichtdicke diffus gestreute Restlicht wird auf einer Ulbricht-Kugel gesammelt und auf den Strahlungsempfänger (Photomultiplier <750 nm, PbS-Zelle 750-2600 nm) fokussiert. Über Proben- und Referenzstrahl (MgO) erhält man die Reflexionskurve R_∞ als Funktion von λ (nm).

3.5. Magnetochemische Messungen

Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Fe und seiner Umgebung, wie sie über die Schwingungs- und Remissionsspektroskopie festgestellt wird, kann über die Bestimmung

des magnetischen Moments, welches Auskunft über die gesamte Anzahl ungepaarter Elektronen des Fe gibt, genauer definiert werden. Hierüber ist seine Bindungsart, wie zum Beispiel kovalente Bindungsanteile, in den einzelnen Silikaten charakterisierbar. Der theoretische Wert des Bohrschen Magnetons ist für $\text{Fe}^{2+} = 6.7$ und für $\text{Fe}^{3+} = 5.9$ (Figgis, Lewis, 1964). Die Erniedrigung dieser Werte um etwa eins deutet auf Spinpaarung und somit auf kovalente Bindung hin.

Darüber hinaus eignen sich magnetochemische Messungen zur Bemerkung feiner magnetischer Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Fe-Ionen im periodisch aufgebauten Kristallgitter über die Werte der Suszeptibilität χ , was über optische Spektren nicht möglich ist.

Besonderheiten im magnetischen Verhalten des untersuchten Materials werden angenommen, da vor allem fehlerhafte kristallisierte Stoffe, wie sie die mit Fe^{3+} dotierten Silikatproben darstellen, Eigenspannungen elektro- oder magnetostriktiver Art zeigen müßten.

Die Bestimmung des magnetischen Momentes erfolgt nach der vertikalen Zylindermethode von Pflücker und Gouy, die in der Literatur ausführlich beschrieben ist (Klemm, 1936; Haberditzel, 1968; Kypriotis, 1981). Gemessen wird in einem Feld von $H = 3.1\text{--}10.25\text{KG}$ die scheinbare Gewichtsänderung der Probe bei drei verschiedenen Temperaturen ($T = 298\text{ K}$, $T = 198\text{ K}$ und $T = 78\text{ K}$). Die Grammsuszeptibilität wird für diese drei Temperaturen nach

$$\chi_{\text{gber}} = \frac{2h \cdot \Delta mg}{1.019 \cdot E \cdot H^2 \text{max}}$$

(h = Füllhöhe des Probenröhrchens in cm, Δmg = Gewichtsdivergenz, H_{max} = maximale Feldstärke bei eingestellter Stromstärke, E = Einwaage der Probe in mg) bestimmt. Nach der Korrektur für eventuelle ferromagnetische Verunreinigungen er-

hält man χ_g , das mit dem Molekulargewicht multipliziert die molare Suszeptibilität der Proben ergibt. Aus dem Curie-Weiss-Gesetz $\chi_m = \frac{C}{T-\theta}$ wird die zur Berechnung des magnetischen Moments nach

$$\mu_{\text{exp}} = 2.84 \sqrt{\chi_M (T-\theta)} \mu_B$$

notwendige Weiss-Konstante θ ermittelt.

4. UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

4.1. Farbbildung in Tonkeramiken

4.1.1. Tonbrennserie Rheinzabern

Die röntgenographisch durchgeführte Phasenanalyse ergibt illitisch/montmorillonitischen Ton neben Quarz und Calcit als primäre Mineralien.

Die Identifizierung des getemperten Tonminerals wird folgendermaßen durchgeführt: Auf Grund seiner Basisreflexe ($001-10 \text{ \AA}$, $004-4.9 \text{ \AA}$, $006-3.3 \text{ \AA}$), die sich beim Erhitzen nicht verschieben, kann Illit bis 750°C nachgewiesen werden. Dies steht in Übereinstimmung mit Brown (1972), der für die endgültige Zerstörung des Illitgitters eine Temperatur von 850°C angibt. Nach Thorez (1976) handelt es sich um einen offenen Illit mit Montmorillonit-Verhalten. Der charakteristische Montmorillonit-Reflex von $13.6 \text{ \AA}$ verschwindet ebenfalls bei 750°C .

Schwierigkeiten bereitet die röntgenographische Identifizierung von Biotit neben Illit-Montmorillonit. Unter der Voraussetzung, daß der bei 750°C verschwindende Illitreflex bei $4.46 \text{ \AA}$ eine höhere Intensität hat als der bei $9.9 \text{ \AA}$, welcher noch bis zu 900°C nachzuweisen ist, kann der Biotit mit Hilfe des $9.9 \text{ \AA}$ Reflexes bestimmt werden. Eine Bestätigung für das Vorhandensein des Biotits wird durch eine zusätzliche polarisationsmikroskopische Untersuchung erhalten.

Die Phasenzusammensetzung des Rohmaterials (Chemismus siehe Tabelle 8.1.1.) bleibt bis 700°C erhalten, wenn auch der Gehalt an Illit und Calcit mit steigender Temperatur abnimmt. Bei 750°C ist die Neubildung von Wollastonit und wenig Hämatit nachweisbar. Der bei 800°C vollständig zersetzte Calcit

liefert zur Wollastonitbildung die Ca-Ionen, das Fe wird bei der thermischen Zersetzung des Illit/Montmorillonits oder Biotits frei und stabilisiert sich zunehmend in der Hämatitphase. Zwischen 900 und 950°C ist das Tonmineral vollständig zersetzt.

Neben Wollastonit kann wenig Gehlenit- und Anorthitbildung nachgewiesen werden. Charakteristisch ist die nun auftretende Farbänderung von gelb nach rot, wofür der zunehmende Hämatitgehalt verantwortlich zu machen ist. Ab etwa 1050°C nimmt der Anorthitgehalt auf Kosten der Zersetzung des Wollastonits, Gehlenits und Quarzes stark zu. Auch ist jetzt Herzynit nachweisbar.

Abb. 4.1.1.1. zeigt die Stabilitätsbereiche der einzelnen Phasen während des Temporns.

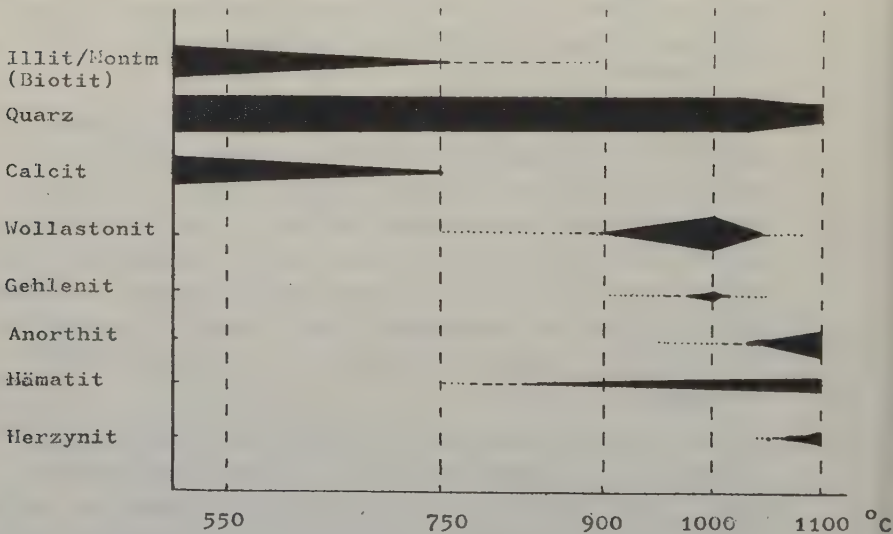


Abb. 4.1.1.1. Mineralogische Änderungen beim Temporn des Tons aus Rheinzabern unter oxidierenden Bedingungen.

Wird dem Rohmaterial zunehmend CaCO_3 zugesetzt, so ändert sich die Phasenzusammensetzung mit steigender Brenntemperatur kontinuierlich. Bei 35% CaCO_3 -Zugabe erfolgt im Gegensatz zu der Brennserie ohne CaCO_3 -Zugabe der Abbau des Quarzes schon bei Temperaturen von etwa 750 bis 1000 °C. Wollastonit kann bei wesentlich niedrigeren Temperaturen nachgewiesen werden, ab 900°C jedoch reichert er sich verstärkt an. Bei dieser Temperatur ist sehr viel Gehlenit vorhanden, der bis etwa 1050°C stabil bleibt. Parallel zur Gehlenitabnahme erfolgt nun die Bildung des Anorthits. Hämatit ist im gesamten Temperaturbereich nicht identifizierbar (Abb. 4.1.1.2.). Es erfolgt auch kein Farbumschlag von gelb nach rot, wenn das Fe des Tonminerals oder Biotits freigesetzt werden muß.

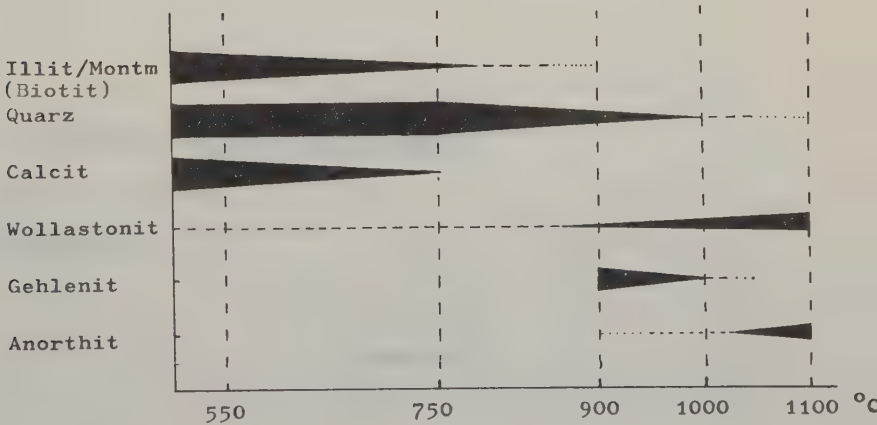


Abb. 4.1.1.2. Stabilitätsbereiche der Mineralphasen des Rheinzaberntons mit 35% CaCO_3 -Zugabe in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

Der Farbunterschied der Brennserien muß auf den Einfluß der Ca-Ionen zurückgeführt werden. Während bei niedrigen Temperaturen die Phasenanteile, in die Fe eingebaut ist, in den Ca-armen und Ca-reichen Proben als identisch anzunehmen sind, ändert sich dies bei höheren Temperaturen. Diese Änderungen sind auf die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Ca-Ionen zurückzuführen, die auf die Bildung von Ca-Silikaten zwischen 850 und 1050°C großen Einfluß hat (Schwiete, 1956; DeKeyser, Cypres, 1961; Maniatis, Simopoulos, Kostikas, 1981). In Ca-reichem Material findet so selbst die Zersetzung der relativ beständigen Quarzstruktur schon bei niedrigeren Temperaturen statt. Auffallend ist, daß bei 900°C (Abb. 4.1.1.3.) der gesamte röntgenamorphe Matrixanteil zur Bildung von viel Gehlenit und Wollastonit verbraucht wird, was auf hohe Reaktionsgeschwindigkeit hinweist. Da sich hier im Gegensatz zu der kalkärmeren Brennserie kein Hämatit stabilisieren kann, findet sich das Fe in den auch in größeren Mengen vorhandenen Silikatneubildungen eingebaut vor, wodurch der gelbe Farbton der Keramik bedingt sein muß.

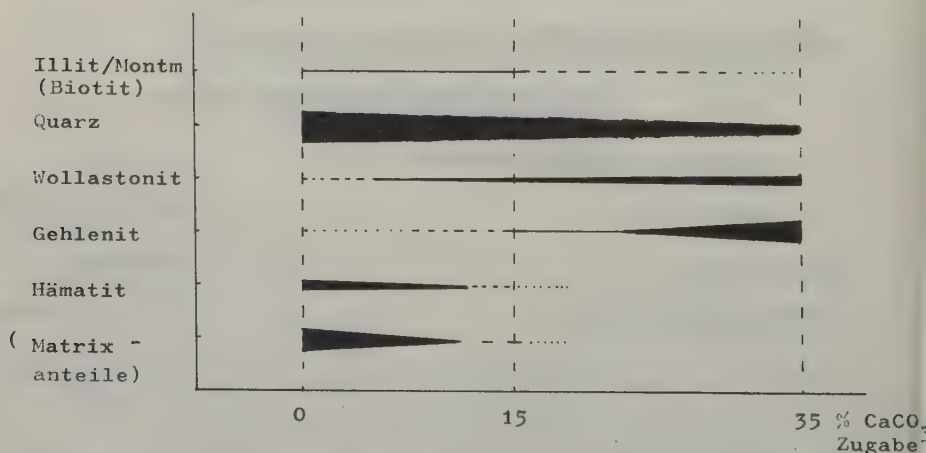


Abb. 4.1.1.3. Mineralogische Zusammensetzung der Brennserie bei 900°C mit unterschiedlichem Ca-Gehalt.

Mit der Mössbauerspektroskopie wird das Verhalten des für die Farbgebung verantwortlichen Eisens beim Tempern geklärt (Reinbacher, 1981). Die Messungen ergeben, daß ausschließlich dreiwertiges Eisen in unterschiedlichen Komponenten vorhanden ist. Der Anteil des Fe^{3+} in der Hämatitphase stimmt mit der Rotfärbigkeit der Tonkeramikproben überein. Die restlichen Fe^{3+} -Komponenten sind in den Silikatphasen zu sehen, wobei bei höheren Temperaturen das Eisen in zwei zu unterscheidenden Komponenten anzutreffen ist. Auffallend an den Untersuchungen ist die eindeutige und während des Temperns gleichbleibende Identifizierung von Fe^{3+} über die Isomerieverschiebung. Die Bildung von Fe^{2+} , wie sie zur Erklärung der Gelbfärbigkeit von Tonkeramiken oft angenommen wurde, kann von daher ausgeschlossen werden.

Die Quadrupolaufspaltung ändert sich einer zunehmenden Verzerrung der Gitterpositionen bei steigender Temperatur entsprechend auf für dieses Tonmaterial charakteristische Art. Hierüber ist es möglich auch eine Temperaturbestimmung von Keramiken ähnlicher Zusammensetzung vorzunehmen (Riedel, Reinbacher, Knoll, Nöller, 1984).

4.1.2. Rot/gelb-farbene Keramikscherbe (Tunesien)

Die Keramik zeichnet sich durch einen roten Untergrund mit gelber Oberfläche aus. Die zunächst vermutete unterschiedliche Komposition der beiden Farbschichten kann durch die chemische Analyse ausgeschlossen werden (Tab. 8.1.2.). Beide Farbschichten sind kalkreich und unterscheiden sich lediglich durch einen etwas höheren Natriumgehalt in der gelben Schicht.

Die Mineralphasen der roten und der gelben Schicht sind bis auf das Vorhandensein von Hämatit in der roten Schicht identisch (Tab. 4.1.2.).

rote Schicht	gelbe Schicht	auf 1130°C getempert
Quarz	Quarz	Quarz
(Anorthit)	(Anorthit)	Anorthit
Wollastonit	Wollastonit	Wollastonit
(Calcit)	(Calcit)	
Hämatit		

Tab. 4.1.2. Mineralphasen der roten und gelben Schicht der Tunesienscherbe und des auf 1130°C getemperten Scherbens.

Diese Ergebnisse weisen auf gleiches Ausgangsmaterial für beide Farbschichten hin.

Das Tempern der Keramik, das 24 Stunden lang bei 1170°C erfolgte, bewirkt eine Gelbfärbung des ganzen Scherbens.

Hämatit kann röntgenographisch nicht mehr nachgewiesen werden. Die Remissionsspektren zeigen ab 900°C den Abbau der bei 855 nm liegenden für Hämatit charakteristischen Bande und das Entstehen der bei 448 nm liegenden Bande der gelben Schicht (Abb. 4.1.2.1.; die 'typischen Farbkurven' der roten und gelben Schicht sind in Abb. 4.1.2.2. aufgezeichnet). Die Charakteristik der Remissionsspektren der beiden Farbschichten werden bei Temperaturen zwischen 1090 und 1130°C identisch, woraus auf die Bildungstemperatur für die gelbe Farbschicht geschlossen werden kann.

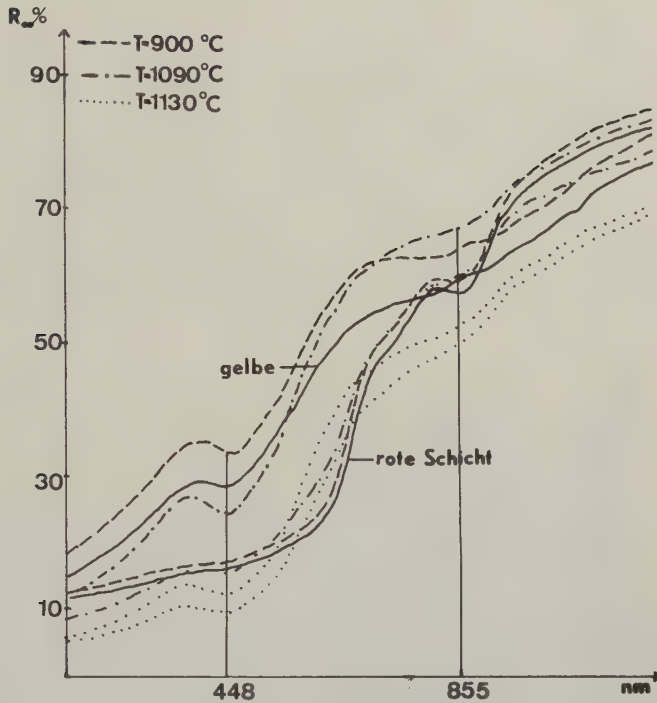
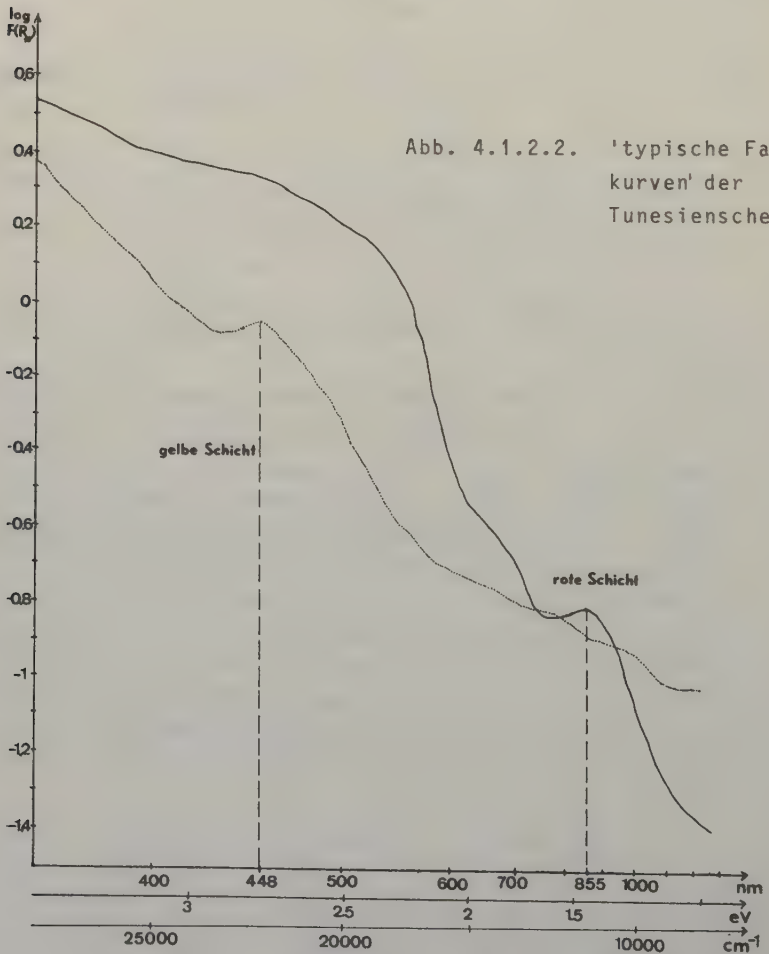


Abb. 4.1.2.1. Remissionsspektrum der roten und gelben Schicht der Keramik beim Tempern bis zu 1130°C.

Da die Keramik angeblich mit Meerwasser behandelt wurde, worauf auch der erhöhte Na-Gehalt der gelben Schicht hinweist, wird vermutet, daß das locker gebundene Na zusätzlich als Mineralisator für die Farbbildung diene. Die Aufbereitung von Tonmaterial mit Meerwasser ist weitverbreitet und dient neben der Erzeugung hellerer Farbtöne (Dufournier, 1982) in Ca-haltigen Keramiken der Stabilisierung des Materials, da Na die Hydratation von CaO hemmt (Rye, 1976).

Über die Mössbauerspektroskopie kann allein dreiwertiges Eisen identifiziert werden (Abb. 8.2.1.). Es wird bestätigt, daß Fe-Komponenten der roten und gelben Schicht bis auf den Hämatitgehalt der roten Schicht identisch sind (Riedel, Reinbacher, Knoll, Nöller, 1984). Auch die Bildungstemperatur der gelben Schicht wird mössbauerspektroskopisch bestätigt. Die Erklärung der Zweifarbigkeit dieser Keramik kann über die Temperaturdifferenz vorgenommen werden, wobei die gelbe Oberflächenschicht bei Temperaturen über 1090°C und die rote Schicht bei niedrigeren Temperaturen bei kurzer Brenndauer des Scherbens entstanden ist.



4.1.3. Kalkarme Keramiken

Die Farbe von 12 Keramiken aus Ladenburg (Nr. 309, 310, 408, 409, 413, 419, 420), Frankfurt (Nr. 325-328) und Speyer (Nr. 356) mit weniger als oder 1% CaO (chemische Zusammensetzung siehe Tab. 8.1.3.) schwankt zwischen grau und gelb bis rot.

Die Mineralphasen werden mittels Röntgenographie und Remissionsspektroskopie geklärt und ergeben für die einzelnen Keramiken folgende Zusammensetzung (Tab. 4.1.3.1.).

Keramik Nr.	Farbe	Mineralphasen
309	rot	Quarz, Sanidin, Muskovit, Hämatit
310	grau	Quarz, Mikroklin
325	gelb	Quarz, Kalifeldspat, Muskovit/Illit-Rest
326	gelb	Quarz, Kalifeldspat, Illit/Muskovit
327	rot	Quarz, Kalifeldspat, Tonmineral, Hämatit
328	rot	Quarz, Kalifeldspat, Tonmineral, Hämatit
356	braun	Quarz, Sanidin, Albit, Glimmer, (Hämatit)
408	rosé	Quarz, Kalifeldspat, Illit/Muskovit
409	graurot	Quarz, Sanidin, Illit
413	rot	Quarz, Sanidin, (Albit), Illit/Glimmer, Hämatit
419	gelb	Quarz, Sanidin, Albit, Muskovit-Rest
420	gelb	Quarz, Sanidin, Muskovit-Rest

Tab. 4.1.3.1. Mineralphasen kalkarmer unterschiedlich gefärbter Keramiken.

Da das Rot eindeutig über die Hämatitphase zu identifizieren ist, werden Mössbauer Untersuchungen allein zur Ermittlung der Fe-Komponente der gelben Proben Nr. 325 und 326 gemacht (Abb. 8.2.2.). Sie ergeben, daß hier dreiwertiges Fe in einer oktaedrischen Umgebung vorliegt. Da solche Verhältnisse für die Bindung des Fe weder in dem vorhandenen Quarz, noch in dem Feldspat zutreffen, kann der Einbau des Fe in der Muskovit/Illit-Struktur angenommen werden. Das Fe-Ion liegt hier locker gebunden in einer Zwischenschicht mit oktaedrischer Sauerstoffumgebung vor. Der große Bindungsabstand zwischen Fe und O beruht nach Giese (1975) auf einem Anteil von van der Waals-Bindung zu der ionischen Bindung. Hämatit ist nicht nachweisbar.

Beim Tempern auf 900°C färben sich alle Keramiken rot. Dies ist auf Anreicherung des Eisens in der Hämatitphase zurückzuführen, wie die remissionsspektroskopischen Untersuchungen eindeutig zeigen. Beim Tempern auf höhere Temperaturen (bis zu 1100°C) wird mehr Hämatit gebildet, so daß sich der Rotton vertieft. Darüber hinaus ändert sich die Struktur der Feldspäte und Spinell und Mullit treten als Neubildungen auf, wie Tabelle 4.1.3.2. für einige Proben zeigt.

Keramik Nr.	Mineralphasen bei T = 1100°C
309	Quarz, Plagioklas, Mullit, Spinell, Hämatit
310	Quarz, (Plagioklas), Mullit, Spinell, Hämatit
327	Quarz, Oligoklas, Mullit, (Spinell), Hämatit
356	Quarz, Oligoklas, (Mullit), Spinell, Hämatit
408	Quarz, Mullit, (Spinell?), Hämatit
420	Quarz, (Plagioklas?), (Mullit?), Spinell, Hämatit

Tab. 4.1.3.2. Änderung der Mineralphasen beim Tempern auf 1100°C.

Niedrig gebrannte kalkarme Keramiken können demnach einen gelben Farbton aufweisen, wenn kein Hämatit vorhanden ist und das Fe z. B. in der Muskovit/Illit-Struktur oder als Hydroxid vorliegt.

Werden diese Tonminerale oder Hydroxide beim Tempern durch Verlust ihres strukturell gebundenen Wassers oder OH zersetzt, so stabilisiert sich das Fe zunehmend in der Hämatitphase und bewirkt so die Rotfärbung der getemperten Keramiken.

4.2. Strukturen der Silikatphasen und ihre Veränderungen durch den Fe-Einbau

4.2.1. Diopsid

Die Struktur des Diopsids, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, ist typisch für Pyroxene der Raumgruppe C2/c. Einfache SiO_3 -Ketten laufen parallel zur c-Achse und werden durch Polyederschichten zusammengehalten. Neben den tetraedrischen Si-Plätzen gibt es zwei verschiedene Kationenpolyeder, die oktaedrische Mg-Position M1 und die von acht Sauerstoffen umgebene Ca-Position M2 (Deer, Howie, Zussman, 1972) (Abb. 4.2.1.1.).

Diopsid ist monoklin mit $a, b, c = 9.478, 8.924, 5.251 \text{ \AA}$ und $\beta = 105^\circ 40'$. In der Einheitszelle kommen 4 Ca- und 4 Mg-Atome vor, die die Lagen $\pm (0, y, \frac{1}{4})$ mit $y_{\text{Ca}} = 0.3015$ und $y_{\text{Mg}} = 0.9082$ besetzen. Die Punktsymmetrie dieser Plätze ist zwei, die Symmetrieachse fällt mit der kristallographischen b-Achse überein. Die vier Ca- sowie die vier Mg-Lagen stehen in der Einheitszelle paarweise durch Inversionszentren in Bezug und sind magnetisch nicht zu unterscheiden (Clark, Appleman, Papike, 1968).

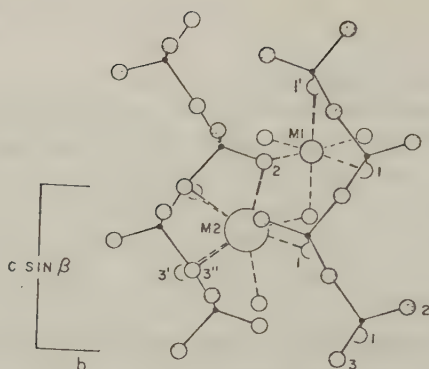


Abb. 4.2.1.1. Kristallstruktur des Diopsids.

Bei thermischer Anregung vergrößern sich die senkrecht zur Kettenrichtung liegenden Gitterkonstanten a und b linear mit steigender Temperatur. In der a - b -Schicht finden leicht infolge von Orbitalüberlappungen parallel zu b der Richtung gemeinsamer Oktaederecken Metall-Metall-Wechselwirkungen statt. Senkrecht zu b hingegen kommt kein Metall-Metall-Austausch zustande (Manning, Nickel, 1969).

Die Expansion der Ketten kann eine Drehung der Tetraeder um das brückenbildende Sauerstoffion bis zu 13.6° bewirken. Hierdurch wird die M2-Position verkleinert und kann sich einem Oktaeder nähern, wenn Ionenladung und Größe des diese Position einnehmenden Kations dies zulassen (Papike, Prewitt, Sueno, Cameron, 1973). Auch kann diese Änderung der Feinstruktur eine Symmetrieänderung von $C2/c$ in $P2_1/c$, $Pbca$, $Pbcn$ oder C_2 hervorrufen. Die M1-Position kann ebenso verändert werden, bei Fe-Einbau vergrößert sie sich zum Beispiel (Matsui, Banno, 1970). In Abhängigkeit von der Temperatur und Ionenbesetzung sind

für den Diopsid folgende Strukturen in der Literatur erwähnt: die monokline c-zentrierte Hochtemperaturphase C2/c und die metastabile monokline primitive P2₁/c neben der orthorhombischen Pbca Tieftemperaturphase (Abb. 4.2.1.2.).

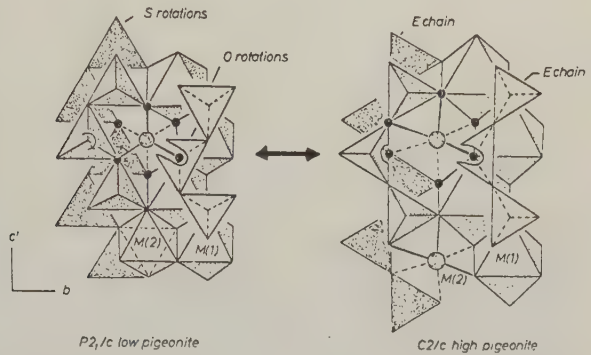


Abb. 4.2.1.2. Phasenumwandlung des Pyroxens von P2₁/c zu C2/c.

Beim Tempern des Diopsids weiten sich die Oktaeder eher als die Tetraeder der Ketten (Prewitt, 1974). Entsprechend der unterschiedlichen M-O-Bindungsstärke ($\text{Si} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al} > \text{Fe}^{2+} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Li}$) herrscht ein strukturelles Ungleichgewicht vor. Der Temperaturfaktor nimmt mit dem M-O-Abstand zu, ist also bei der achter Koordination des Ca am größten. Auch zeigen Ionen dieser Position sehr anisotropische thermische Ellipsoide (Cameron, Sueno, Prewitt, Papike, 1973). Es kann von daher angenommen werden, daß die in M2 liegenden Ca-Ionen beim Tempern leicht aus ihrer Position zu bewegen sind, wodurch parallel zur Kettenrichtung ein Liniendefekt entsteht, über den die Diffusion des Fe in die Struktur erfolgen sollte.

Die röntgenographische Untersuchung der Diopsidproben ergibt keine auf den Fe-Einbau zurückführbare Peakverlagerung,

die auf Gitterkonstantenänderung hindeutet. Auffallend ist lediglich eine bei zunehmendem Fe-Gehalt starke Verkleinerung der Peaks des Diopsids (Abb. 4.2.1.3.).

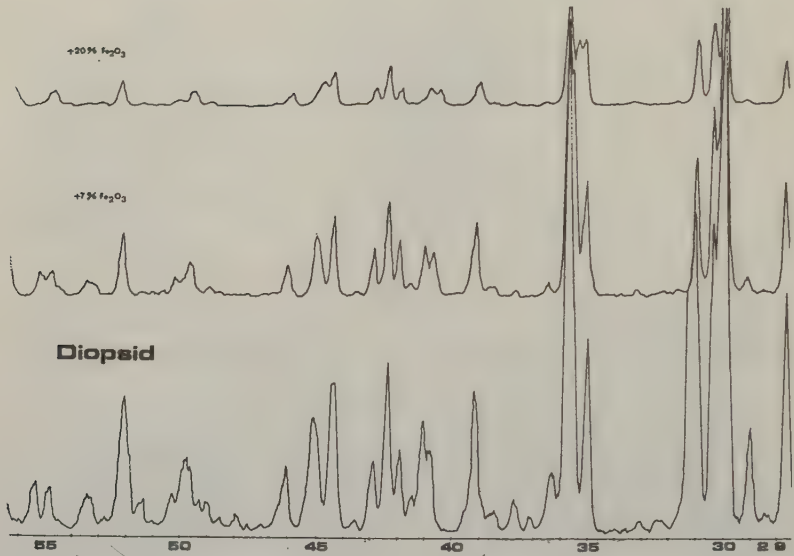


Abb. 4.2.1.3. Änderung der Kristallinität des Diopsids durch den Fe-Einbau.

Dies deutet auf Spannungen durch Gitterstörungen hin (Glockner, 1949), die über den Fe-Einbau hervorgerufen sein müssen. Da mit zunehmendem Fe-Gehalt ein kontinuierliches Abnehmen der Intensitäten zu beobachten ist, ist der direkte Bezug zwischen Fe-Einbau und Abnahme der Kristallinität gegeben. Daß sich Diopsid bei zunehmendem Fe-Einbau nicht durch Änderung seiner Modifikation stabili-

siert, wird zusätzlich über Röntgenaufnahmen an der Guinier Kamera bestätigt.

Die Zuordnung einer Gitterposition für das Fe in der Diopsidstruktur ist über Mössbaueruntersuchungen für den natürlichen Diopsid in der Literatur besprochen (Bancroft, Williams, 1971; Dowty, Lindsley, 1973). Sie bereitet große Schwierigkeiten. Auf Grund unterschiedlicher Besetzung der Nachbarpositionen oder Domänenausbildung kann die Mg-Position (M1) in zwei Dubletts aufgespalten sein. Auf der Ca-Position werde infolge starker Ladungsasymmetrie (alle starken Bindungen liegen auf einer Seite des Fe^{2+}) die Koordinationszahl in 2x4 aufgespalten und erzeuge so einen hohen Kovalenzgrad. Wenn auch die Mössbauerparameter für die Ca- und die Mg-Position stark schwanken, so sind die Autoren sich doch darüber einig, daß der größte Anteil des Fe^{2+} auf die Mg-Position zu plazieren ist. Die in Tabelle 4.2.1.1. zusammen mit der Halbwertsbreite (Gammahalb) und dem relativen Flächenanteil (Area) aufgeführten Meßergebnisse lassen Fe^{2+} zu 91,5% auf der Mg-Position und zu 8,5% auf der Ca-Position vermuten. Der höhere Wert der Isomerieverschiebung der Ca-Position ($\delta=1.48$ mm/s) im Vergleich zu dem der Mg-Position ($\delta=1.16$ mm/s) stimmt mit den Koordinationszahlen dieser Gitterpositionen überein. Die kleinere Quadrupolaufspaltung der Ca-Position ($\Delta E=1.37$ mm/s) im Vergleich zur Mg-Position ($\Delta E=1.92$ mm/s) kann über die größere Verzerung des Fe^{2+} auf der unsymmetrischen Ca-Position erklärt werden. Beim Tempern verfärbt sich dieser grüne Diopsid leicht gelblich; der Anteil des Fe^{2+} auf der Ca-Position erhöht sich auf 16,2%.

Die Mössbauerspektren der synthetisierten Diopsidproben bestehen aus mehreren paramagnetischen Dubletts sowie einer magnetisch aufgespaltenen Komponente (Abb. 8.2.3.), die auf Grund ihrer charakteristischen Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zugeordnet werden kann (Reinbacher, 1981). Aus dem relativen Flächenanteil der

magnetischen Komponente kann direkt die Menge des nicht in den Diopsid eingebauten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ festgestellt werden.

Die synthetisierten Diopsidproben enthalten mehr Fe^{3+} als Fe^{2+} , wie Tabelle 4.2.1.1. für die Mössbauerparameter zeigt.

Tab. 4.2.1.1. Mössbauerparameter des Diopsids in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt.

	ISOSHIFT (MM/S)	E-SPLIT (MM/S)	M-SPLIT (MM/S)	GAMMAHALB (MM/S)	AREA (%)
Diopsid	1.16	1.92	---	0.17	91.5
NAT	1.48	1.37	---	0.12	8.5
Diopsid	1.15	1.92	---	0.22	83.8
NAT	1.50	1.37	---	0.16	16.2
getemp.					
Diopsid	0.38	1.12	---	0.35	65.2
1	1.16	1.89	---	0.14	34.8
Diopsid	0.16	1.55	---	0.21	15.4
2	0.36	0.88	---	0.22	37.1
	1.10	1.78	---	0.15	31.0
	0.35	---	5.74	0.19	16.5
Diopsid	0.09	1.65	---	0.13	12.8
3	0.35	1.12	---	0.34	68.1
	1.15	1.87	---	0.13	19.1
Diopsid	0.09	1.30	---	0.16	28.7
5	0.39	0.97	---	0.20	54.2
	1.02	1.59	---	0.13	17.1
Diopsid	0.15	1.61	---	0.25	34.7
7	0.41	1.02	---	0.23	36.8
	1.17	1.91	---	0.18	9.7
	0.31	----	5.94	0.42	18.8
Diopsid	0.18	1.61	---	0.23	44.0
10	0.38	1.00	---	0.21	39.8
	1.15	1.93	---	0.15	6.7
	0.33	----	6.08	0.29	9.5
Diopsid	0.18	1.63	---	0.24	38.9
12	0.38	0.98	---	0.20	31.4
	1.15	1.96	---	0.16	5.5
	0.36	----	5.96	0.35	24.2
Diopsid	0.19	1.63	---	0.24	35.7
14	0.38	0.98	---	0.20	29.4
	1.10	1.98	---	0.12	4.0
	0.31	----	5.89	0.34	30.9
Diopsid	0.19	1.58	---	0.23	39.5
20	0.38	0.97	---	0.20	28.2
	0.29	----	5.69	0.35	13.3
	0.36	----	6.10	0.26	19.0

Bei zunehmender Menge eingebauten Eisens wird der Fe^{2+} -Gehalt geringer. Im Vergleich zu den Werten des Fe^{2+} im natürlichen Diopsid kann seine Position in dem synthetisierten Diopsid mit $\delta=1.02-1.17$ mm/s und $\Delta E=1.58-1.98$ mm/s der Mg-Position zugeordnet werden. Bei Diopsid mit 20% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe ist kein Fe^{2+} mehr identifizierbar.

Im Diopsid mit 1% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe ist eine weitere Komponente für Fe^{3+} vorhanden, die auch in den Proben mit höheren $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben identifiziert wird ($\delta=0.35-0.41$ mm/s und $\Delta E=0.38-1.12$ mm/s). Da diese Werte mit den allgemein für Fe^{3+} in oktaedrischer Koordination gefundenen Werten sehr gut übereinstimmen, können sie dem Fe^{3+} auf der Mg-Position zugeordnet werden.

Ab Diopsid mit 2% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe ist eine zweite Komponente für Fe^{3+} identifizierbar ($\delta=0.08-0.17$ mm/s und $\Delta E=1.55-1.89$ mm/s). Auffallend ist die sehr niedrige Isomerieververschiebung, die im Bereich für tetraedrisch koordiniertes Fe^{3+} liegt, und die sehr hohe Quadrupolaufspaltung, die bei Fe^{3+} auf starke Ladungsverschiebung hinweist. Unter der Annahme, daß diese Fe-Komponente die Ca-Position besetzt, auf der wie oben erwähnt die Koordinationszahl infolge starker Ladungsverschiebung in 2×4 aufgespalten sein kann, sind die gemessenen Mössbauerparameter verständlich. Die Möglichkeit, daß das tetraedrisch koordinierte Si^{4+} substituiert wird, ist unwahrscheinlicher und kann auch über die Remissionsspektroskopie nicht bestätigt werden. Hafner und Huckenholz, 1971 behaupten dies zwar für einen synthetisierten Ferridiopsid mit $\delta=0.14-0.18$ mm/s und $\Delta E=1.62-1.49$ mm/s, können sich jedoch im Vergleich zum tetraedrisch koordinierten Fe im Orthoklas ($\delta=0.46$ mm/s und $\Delta E=0.68$ mm/s) sehr hohen ΔE -Werte nicht erklären. Auch können sie bemerkenswerterweise keine Komponente für Fe auf der Ca-Position angeben, was im Gegensatz zu allen anderen Publikationen der Diopsidreihe steht.

Auffallend sind die relativen Anteile der beiden Komponenten für Fe^{3+} . Während bei niedrigen Mengen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe viel mehr Fe^{3+} auf der Mg-Position als auf der Ca-Position vorliegt, wird mit zunehmendem Fe-Gehalt der Anteil auf der Ca-Position vergrößert. Bei 7% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe ist gleichviel Fe^{3+} auf der Ca- wie auf der Mg-Position. Bei höheren Zugaben ist dann der Anteil auf der Ca-Position größer als der auf der Mg-Position. So ist z. B. beim Diopsid mit 20% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe von dem gesamten Fe 39.5% Fe auf der Ca- und 28.2% auf der Mg-Position eingebaut. Neben der magnetisch aufgespaltenen Komponente des restlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ von 19% kommt hier überraschenderweise eine zusätzliche Komponente mit einem Anteil von 13.3% vor, was über die magnetochemischen Untersuchungen bestätigt werden kann. Maximal werden 12.8% Fe von der Diopsidstruktur aufgenommen.

Die Reaktion der Struktur auf den Fe-Einbau zeigen die Schwingungsspektren.

Die Zuordnung der Absorptionsbanden zu den Schwingungen des natürlichen Diopsids wurde von Omori, 1971 durchgeführt (Tab. 4.2.1.2.).

Tab. 4.2.1.2. Wellenzahlen und Zuordnung der Absorptionsbanden des Diopsids.

Wave numbers measured	Absorhances measured	Wave numbers calculated	Assignments
1070 cm^{-1}	0.60	1101 cm^{-1}	Si-O(br) stretching (S_{11})
965	0.52	969	Si-O(br) stretching (S_{11})
920	0.45	936	Si-O(nbr) stretching (S_{14})
865	0.55	849	Si-O(nbr) stretching (S_{14})
670	0.18	—	—
630	0.23	609	O(nbr)-Si-O(nbr) bending (S_{11})
510	0.51	486	Chain deformation [O(nbr)-Mg-O(nbr) bending]
470	0.57	415	Chain deformation [O(nbr)-Ca-O(nbr) bending]
395	—	—	—
366	—	—	—
335	—	348	O(nbr)-Si-O(nbr) wagging (S_{12})
310	—	305	O(nbr)-Si-O(nbr) rocking (S_{17})
292	—	261	Si-O(br)-Si bending (S_{14})
245	—	248	Si-O(br)-Si bending (S_{13})
220	—	195	Chain deformation [O(nbr)-Mg-O(nbr) stretching] [O(nbr)-Ca-O(nbr) stretching]
150	—	189	—
140	—	—	—
75	—	—	—

Die Banden lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- 1100-860 cm^{-1} Si-O Streckschwingungen
- 700-240 cm^{-1} O-Si-O, O-Mg-O, O-Ca-O, Si-O-Si Beugeschwingungen
- 160-120 cm^{-1} O-Mg-O, O-Ca-O Streckschwingungen, die von Kettendeformationen herrühren.

Auch Ryall und Threadgold, 1966 ordneten die Banden zwischen 1100-860 cm^{-1} asymmetrischen Si-O Streckschwingungen innerhalb der Tetraeder zu. Rutstein bemerkt, daß die drei starken Banden bei 871, 922 und 970 cm^{-1} charakteristisch für Streckschwingungen in Silikatketten seien.

Die Anzahl der Banden um 700 cm^{-1} wird mit der Anzahl der Tetraeder in der Silikatkette pro Einheitszelle in Pyroxenen in Bezug gesetzt. So können die beiden Banden bei 679 und 638 cm^{-1} als charakteristisch für die beiden Tetraeder in der Einheitszelle des Diopsids angenommen werden. Nach Thomas, 1950 werden diese beiden Banden (672 und 638 cm^{-1}) ν_s Si-O-Si zugeordnet. Vedder ordnet alle zwischen 780 und 550 cm^{-1} liegenden Banden symmetrischen Streckschwingungen der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, die mit der Kationenbewegung gekoppelt sind, zu. Unterhalb von 520 cm^{-1} sind die Beuge- und Deformationsschwingungen der Ketten (Si-O) und die Metall-Sauerstoffschwingungen anzunehmen.

Die Änderung der Schwingungsbanden bei α - Fe_2O_3 -Zugabe sind in Tabelle 8.3.1. zusammengefaßt. Abb. 4.2.1.4. zeigt das Infrarotspektrum des Diopsids im Vergleich zu dem mit 7% α - Fe_2O_3 und mit 20% α - Fe_2O_3 -Zugabe, Abb. 8.3.1. die Ramanpektren.

Durch den Eiseneinbau werden einige Banden zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben und verbreitern sich. Rutstein, Martin und White, 1971 behaupten, daß bei Fe-Einbau in die Mg-Position des Diopsids die Schwingungsbanden bei 900 cm^{-1} verschwinden, während sich das übrige Spektrum

nicht ändert. Es konnte nur eine Abschwächung und Verschiebung der beiden Banden bei 922 und 871 cm^{-1} durch den Eiseneinbau festgestellt werden (siehe auch Abb. 4.2.1.4., nicht jedoch ein Verschwinden. Auch ist eine starke Änderung im restlichen Spektrum feststellbar. Verschiebungen von Banden deuten allgemein auf Änderung der Elektronendichte und damit auf Bindungsänderung hin (Konig, Madeja, 1967). Nach Griffith, 1969 ändert sich die Si-O Schwingung eines Silikats in diesem Energiebereich bei Abgabe negativer Ladung des O^{2-} .

Im Bereich zwischen 780 und 550 cm^{-1} bilden sich neue Banden, die auf die Kopplung der Tetraederschwingungen mit der Kationenbewegung zurückzuführen sind (Vedder, 1964). Bei Kationenersatz sollten so diese Schwingungsbanden am stärksten beeinflusst werden. Es tauchen zwei neue Banden bei 770 und 712 cm^{-1} und zwei Schultern bei 580 und 560 cm^{-1} auf.

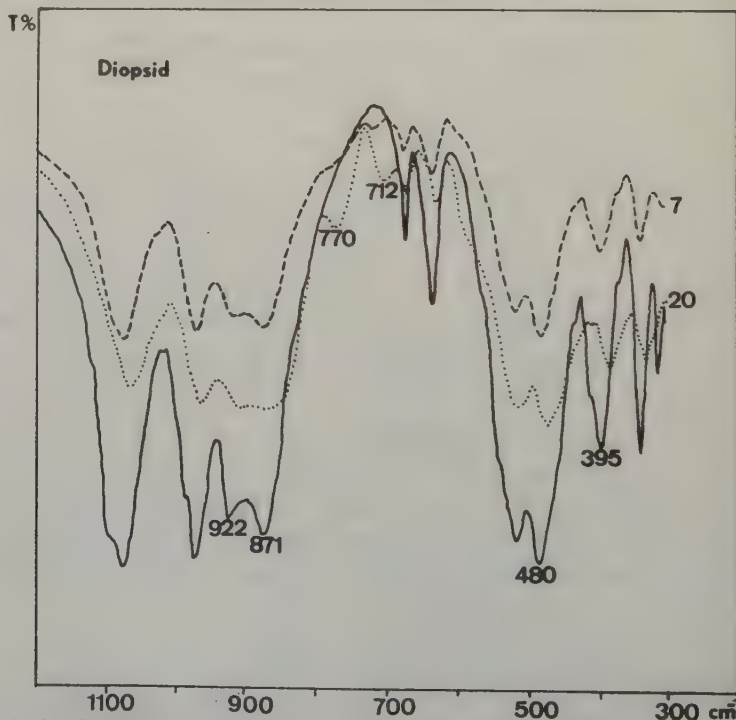


Abb. 4.2.1.4. Infrarotspektrum des Diopsids im Vergleich zu dem des Diopsids mit 7% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe (---) und mit 20% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe (...).

Gibt die Anzahl der Schwingungsbanden um 700 cm^{-1} einen Hinweis auf die Anzahl der Tetraeder pro Einheitszelle, so müßte sich die Einheitszelle durch den Eiseneinbau so ändern, daß die Zahl der Tetraeder in ihr verdoppelt ist. Das ist jedoch sehr fraglich, da röntgenographisch keine Strukturänderung festgestellt werden konnte. Eine Erklärung kann allein in durch zunehmende Unordnung der Struktur hervorgerufene Domänenausbildung gefunden werden. Auch der getemperte natürliche Diopsid zeigt im Ramanspektrum bei 714 und 763 cm^{-1} zwei neue Banden (Abb. 8.3.1.), so daß angenommen wird, daß diese mit Fe auf der Ca-Position in Zusammenhang stehen müssen.

Bei kleineren Wellenzahlen verschwinden die Si-O Banden ($O_{\text{nbr}}\text{-Si-O}_{\text{nbr}}\text{-rocking}$) bei 304 cm^{-1} .

Die von Omori, 1971 als $O_{\text{nbr}}\text{-Mg-O}_{\text{nbr}}\text{-bending}$ identifizierte Bande bei 480 cm^{-1} zeigt in ihrer Intensität und auch ein wenig in ihrer Lage Veränderungen beim Eiseneinbau. Ebenso die bei 395 cm^{-1} liegende $O_{\text{nbr}}\text{-Ca-O}_{\text{nbr}}\text{-bending}$ Bande, die auch nach Henning, 1968 asymmetrischen Ca-O-Streckschwingungen zugeordnet wurde. Die zu kleineren Wellenzahlen hin vorkommenden O-Mg-O und O-Ca-O Streck-schwingungen zeigen durch den Fe-Einbau erhebliche Veränderungen durch Verschwinden und Neuauftauchen sowohl im Infrarot- als auch im Ramanspektrum.

Die Ergebnisse zeigen, daß im Diopsid durch den Fe-Einbau einige Banden zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben werden, was auf Abnahme der Bindungsstärke hinweist. Die Verbreiterung einiger Banden weist auf eine höhere Unordnung der Struktur hin. Auch ändern sich die an die Kationenbewegung gekoppelten Tetraederschwingungen ($780\text{-}550\text{ cm}^{-1}$) stark, und die nicht brückenbildenden Sauerstoffe (O_{nbr}) geben negative Ladung ab, während die auf O_{br} zurückführbaren Banden bei 293 und 245 cm^{-1} keinerlei Änderung erfahren. Sowohl die Ca- als auch die Mg-Schwingungen ändern sich erheblich, da hier das Fe eingebaut ist.

Die Ladungsverteilung in unmittelbarer Nähe der Fe-Ionen, die den starken Änderungen der Schwingungen zugrunde liegen müssen, zeigen die Remissionsspektren. So verschwindet zum Beispiel beim Diopsid mit 7% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe beim Tempern die bei etwa 855 nm liegende für die rotfärbende $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Komponente verantwortliche Bande zugunsten einer bei etwa 446 nm liegenden Bande, die auf die andere Elektronenstruktur der gelbfärbenden Fe Komponente der Silikate zurückzuführen ist (Abb. 4.2.1.5.).

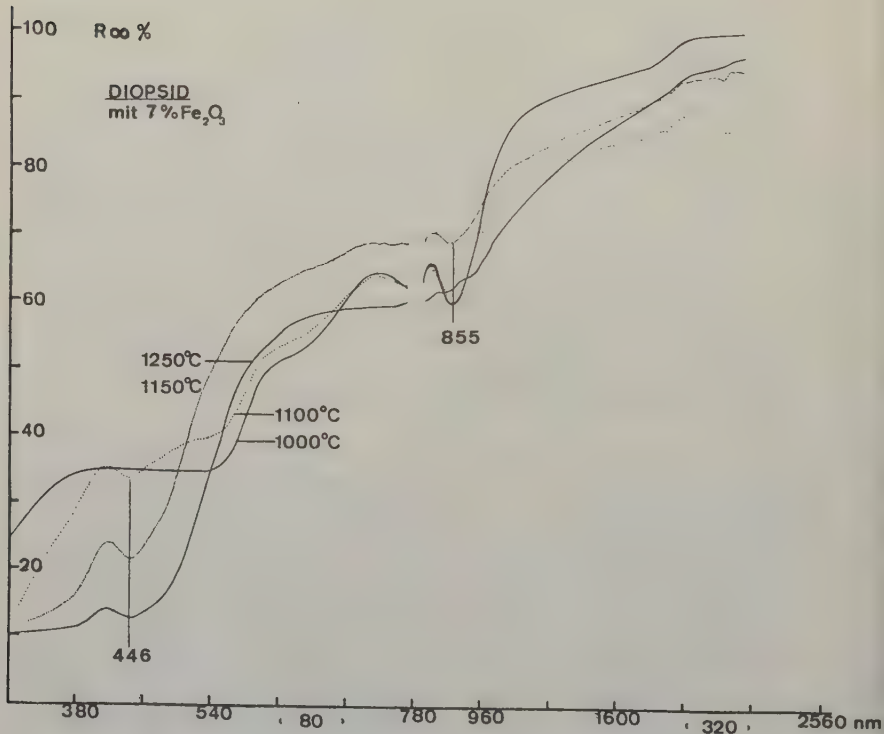


Abb. 4.2.1.5. Remissionsspektrum des Diopsids mit 7% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe in Abhängigkeit von der Temperatur.

Aus der Literatur ist bekannt, daß sich die bei 855 nm liegende Bande entweder auf Fe^{2+} oder auf Fe^{3+} bei der Besetzung des ${}^4\text{T}_1(\text{G})$ -Zustands zurückführen läßt. Hier wird der ${}^4\text{T}_1(\text{G})$ -Zustand von Fe^{3+} in der Hämatitphase besetzt wie auch Manning und Nickel, 1969 bestätigen. Es ist ein zwischen high-spin und low-spin liegender Zwischenzustand mit dem Spin $\frac{3}{2}$ (Schieber, 1967). (Fe^{3+} absorbiert auch bei 840 nm im symmetrischen ${}^6\text{A}_1(t_2^3 e^2)$ high-spin-Zustand mit dem Spin von $\frac{5}{2}$).

Die bei 446 nm liegende Bande wird in der Literatur allgemein auf Fe^{3+} in oktaedrischer Umgebung im high-spin (${}^4\text{T}_2$)-Zustand mit dem Spin $\frac{1}{2}$ zurückgeführt (Manning, Nickel, 1969). Weitere Erklärungen werden durch Fe^{2+} - Fe^{3+} Ladungsaustauschbanden, wie sie z. B. im Tourmalin vorkommen, gegeben (Smith, 1978), durch Fe^{3+} in Kanälen wie z. B. im gelben Beryll (Goldman, Rossman, Parkin, 1978), oder durch Ladungsaustauschübergänge infolge der Verlagerung eines Loches in den 3d-Orbitalen zu den 2p-Orbitalen der Anionen (Clogston, 1960).

Der natürliche Diopsid enthält ausschließlich oktaedrisch koordiniertes Fe^{2+} . Wird dieser grünfarbene Diopsid getempert, so entsteht ein gelblicher Farbton; Fe^{2+} wandert mehr auf die größere Ca-Position, im Remissionsspektrum verstärkt sich die bei 452 nm liegende Bande (Abb. 4.2.1.6.). Anderson und Stucki, 1978 beobachteten mit diesen Übergängen verbunden den umgekehrten Vorgang einer Farbänderung von gelb nach grün bei Erniedrigung der Koordinationszahl in einem Tonmineral.

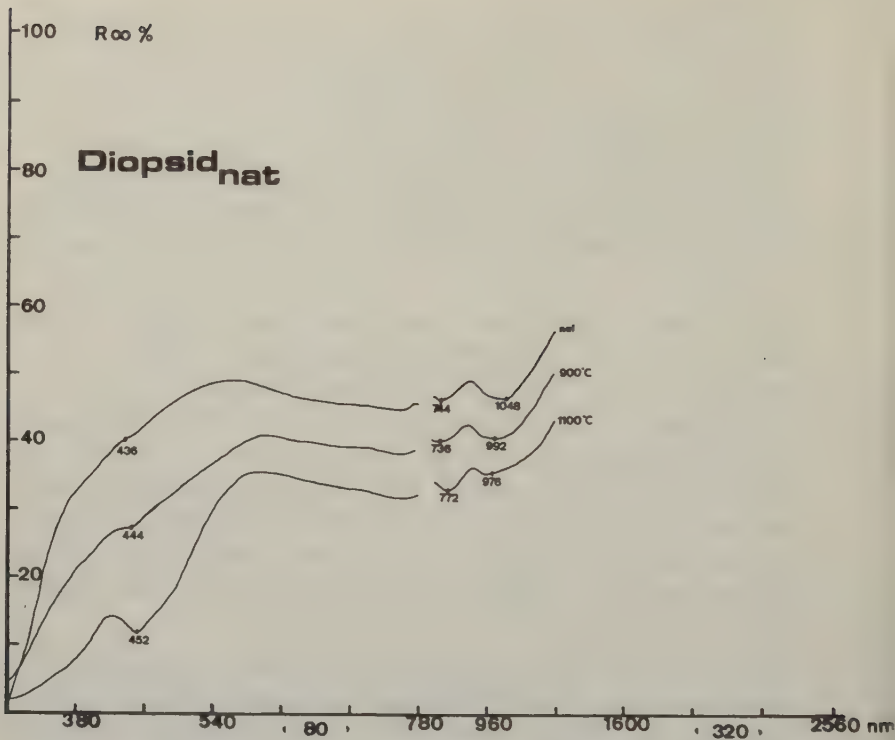


Abb. 4.2.1.6. Remissionsspektrum des natürlichen Diopsids bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die den Banden entsprechenden Übergänge des natürlichen Diopsids sind in der Literatur besprochen. Bei 1000 nm absorbiert Fe^{2+} in oktaedrischer Umgebung (White, Keester, 1967), die bei 740 nm liegende Bande wird auf Fe^{2+} in der Ca-Position des Pyroxens zurückgeführt (Bell, Mao, 1972). Manning und Townsend, 1970 machen diese Bande für den spin erlaubten Übergang ${}^5T_2(t_2^4e^2) \rightarrow {}^5E(t_2^3e^3)$ für Fe^{2+} in oktaedrischer Koordination ohne Inversionszentrum verantwortlich. Dieser Übergang kann allerdings für die Bande bei 1048 nm identifiziert werden. Von Clark, 1957 wird die Bande

bei 744 nm in Bezug zum Bändermodell gesetzt, indem er behauptet, daß sie 1.19 eV über dem Valenzband oder unter dem Leitfähigkeitsband liege. Littler und Williams, 1965 deuten die Bande bei 436-452 nm als Elektronenübergang von Fe^{2+} in einem Kettensilikat. Im getemperten Diopsid erhöht sich die Aufspaltungsenergie, und die Zahl der Übergangsmöglichkeiten wird durch das Hinzukommen von ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1(t_2^5 e)$ bei 976 nm vergrößert.

Im synthetisierten Diopsid kommt neben Fe^{2+} hauptsächlich Fe^{3+} vor. Bei 20% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe ist der Fe^{2+} -Gehalt vollständig verschwunden, was sich auch in der Intensitätsverminderung der Bande bei 448 nm bemerkbar macht (Abb. 4.2.1.7.). Entsprechend der Einnahme von zwei nebeneinanderliegenden Gitterpositionen mit Fe-Ionen unterschiedlicher Wertigkeit ist die Anzahl der Elektronenübergangsmöglichkeiten sehr hoch. Sowohl Ladungsaustauschübergänge als auch innere Elektronenübergänge für Fe^{3+} müssen berücksichtigt werden.

Oft wird die bei 840 nm liegende Bande auf Ladungsaustauschübergänge $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (Faye, 1971, Manning, Townsend, 1969) oder auf magnetisch gekoppelte $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ Ionen ($\text{Fe}^{2+}({}^5\text{T}_2) + \text{Fe}^{3+}({}^6\text{A}_1) \rightarrow \text{Fe}^{2+}({}^5\text{E}) + \text{Fe}^{3+}({}^6\text{A}_1)$) (Smith, 1978) zurückgeführt. Dies trifft für den Diopsid bis zu 10% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe sicherlich zu, da für Fe^{2+} unter anderem der Übergang ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1(t_2^5 e)$ gefunden wurde, in dem Fe^{2+} leicht das ungepaarte Elektron abgeben könnte.

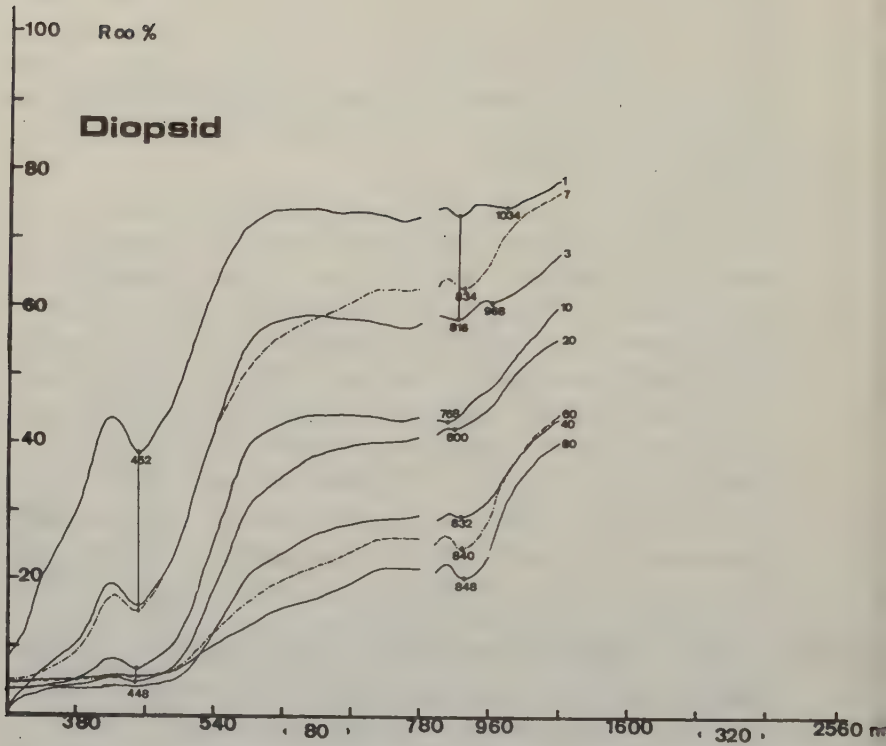


Abb. 4.2.1.7. Remissionsspektren des Diopsids mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben (Angabe in % am Ende der jeweiligen Kurve)

Die bei 448 nm liegende Bande wird von Anderson und Stucki, 1978 auf innere Elektronenübergänge im Fe^{3+} zurückgeführt. Auch Jörgensen, 1962 erklärt diese Bande durch innere Übergänge von Fe^{3+} in oktaedrischer Umgebung und bezeichnet ihn als ersten feldunabhängigen Übergang. Er bemerkt, daß die Intensität dieser schwachen Banden durch Ladungsübertragung

von $0^{2-} 2p$ zu $Fe^{3+} 3d$ durch Orbitalüberlappung von Zuständen ungerader Parität ($3d^4 4p$) mit denen gerader Parität ($3d^5$), oder durch die Ladungsübertragung $Fe^{2+} 3dt_2 \rightarrow Fe^{3+} 3dt_2$ gesteigert werden kann. Solche Orbitalüberlappungen sind möglich, wenn die Gitterschwingungen groß genug sein können (Koide, Price, 1958). Folgende Übergänge wurden für diese Bande gefunden: für Fe^{3+} : ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(t_2^3 e^2)$ und für Fe^{2+} : ${}^5T_2 \rightarrow {}^3T_2(t_2^5 e)$.

Der Diopsid zeigt für die einzelnen Absorptionsbanden mehrere Elektronenübergangsmöglichkeiten. Neben den T_2 Termen (d-Orbitale) sind auch T_1 Terme (p-Orbitale) besetzt. Die Besetzung unterschiedlicher Terme, die zudem noch energiegelich sind, ist durch Überlappung ihrer Orbitale zu verstehen. Auffallend ist, daß ungepaarte Elektronen eine Rolle spielen, deren Banden oft als Ladungsübergänge interpretiert werden. Das Vorhandensein von Fe^{2+} neben Fe^{3+} , die auch beide bei genau 452 nm absorbieren, könnte dies ermöglichen.

Die Art der Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit der Diopsidstruktur sollen die magnetochemischen Untersuchungen zeigen.

Da im natürlichen Diopsid Fe^{2+} eingebaut ist, dessen magnetisches Moment 6.7 beträgt, kann das bei den drei Temperaturen gemittelte Bohrsche Magneton von 7.3 (Tab. 8.5.) eindeutig auf Fe^{2+} zurückgeführt werden. Abweichungen von 0.7 von den Theoriewerten können nach Schoffa, 1964 durch Beitrag des Bahnparamagnetismus erklärt werden. Die Magnetisierungsgerade weist auf rein paramagnetisches Verhalten hin.

Für den synthetisierten Diopsid mit 3% Fe_2O_3 -Zugabe ist das gemittelte magnetische Moment 9.2. Sein hoher Wert ist darüber zu erklären, daß sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} in unterschiedlichen Mengen auf verschiedenen, über 0^{2-} -Ecken verbundenen, Gitterpositionen eingebaut sind.

Nicht möglich ist die Bestimmung der Meßgrößen für den Diopsid bei höherer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe. Es zeigten sich mit zunehmendem Fe-Gehalt sehr hohe magnetische Suszeptibilitätswerte (Tab. 8.5.). Die Magnetisierbarkeit nimmt mit sinkender Temperatur und sehr stark mit der Feldstärke zu, was einen direkten Hinweis darauf gibt, daß starke magnetische Austauschwechselwirkungen zwischen den Eisenionen stattfinden.

Paramagnetisches Verhalten kann hier im Gegensatz zu der Probe Diop3 an Hand der Magnetisierungskurve nicht mehr festgestellt werden.

Schon über die Mössbauermessungen ist beim Diopsid mit hohem Fe-Gehalt eine neben der magnetisch aufgespaltenen Komponente des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zusätzliche magnetische Komponente identifizierbar. Das magnetische Verhalten von auf 1170°C getempertem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}$ wird bestimmt, um es von dem des Diopsids unterscheiden zu können.

Die Suszeptibilitätswerte des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}$ sind bei Zimmertemperatur hoch (Tab. 8.5.). Die Magnetisierungskurve weist eine Restmagnetisierung entsprechend geringen ferromagnetischen Verhaltens auf. Bei tiefen Temperaturen ist diese verschwunden, und die Suszeptibilitätswerte sind erniedrigt. Diese Ergebnisse stimmen mit den in der Literatur für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erwähnten (van der Kraan, 1973) überein.

Da sich $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}$ hiernach magnetisch anders verhält als Diopsid mit 20% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe, muß die Magnetisierung der Diopsidprobe an die strukturelle Voraussetzung des Diopsids gebunden sein. Zur genaueren Charakterisierung seines magnetischen Verhaltens wurden feld- und temperaturabhängige Magnetisierungskurven aufgenommen (Abb. 8.5.).

Die Charakteristik der Magnetisierungskurven des Diopsids unterscheidet sich wesentlich von der des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}$, so daß eindeutig eine Magnetisierbarkeit der Diopsidstruktur postuliert werden muß (Nöller, Knoll, 1983). Diese Magnetisie-

nung nimmt mit steigendem Fe-Gehalt entsprechend der höheren Konzentration von Fe-O-Fe Dipolen stark zu. Da sie schon bei Zimmertemperatur mit geringer Remanenz vorhanden ist und sich bei tiefen Temperaturen nicht wesentlich ändert, muß die Ausrichtung der magnetischen Momente über die parallel zur kristallographischen c-Achse stark gerichtete Kettenstruktur erfolgen, wobei die Dipole durch Metall-Metall-Wechselwirkung parallel zur kristallographischen b-Achse infolge Orbitalüberlappungen gebildet werden. Die exzentrisch in den Oktaedern liegenden Fe-Ionen können so eine energetisch sehr günstige Polarisierung des gemeinsamen an Oktaederecken liegenden O^{2-} -Ions hervorrufen, was zum Superaustausch führt (Abb. 4.2.1.8.)

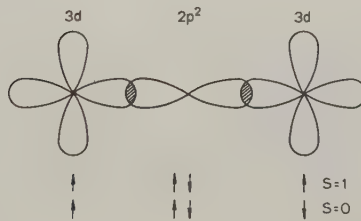


Abb. 4.2.1.8. Superaustausch zwischen zwei Fe^{3+} -Ionen über ein O^{2-} -Ion bei Besetzung benachbarter Gitterpositionen mit Fe (nach Hellwege, 1970).

Die Diopsidstruktur ermöglicht dann eine Art molekularen Aufbaus der zwischen den Ketten liegenden, stark polarisierten Ionen (Abb. 4.2.1.9.).

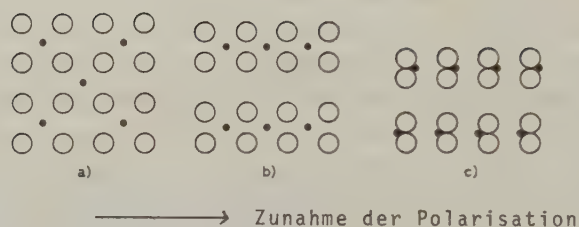


Abb. 4.2.1.9. Einfluß der Polarisation auf die Kristallstruktur (nach Greenwood, 1973). a) isotropes Gitter, b) gerichtetes Gitter, c) molekularer Aufbau.

Der bei Fe^{3+} -Einbau vorhandene Ladungsüberschuß wird leichter an die zweite Oktaederposition als an die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder abgegeben. Die nicht-brückenbildenden Sauerstoffe der Tetraeder verlagern ihre negative Ladung in Richtung der Oktaederpositionen an die Fe-O-Fe Dipole, wodurch eine Kontraktion der $[\text{SiO}_4]$ -Ketten erzeugt wird und zur röntgenographisch beobachteten Abnahme der Kristallinität bei zunehmendem Fe-Gehalt führt (nach Liebau, 1978).

Da dies ideale Bedingungen für die Diffusion des Fe darstellt, kann sich der Diopsid je nach Menge eingebauten Fe's vom intensiv leuchtenden Gelb bis zum tiefen Braun verfärben.

4.2.2. Wollastonit

Wollastonit ist ein Kettensilikat. Die parallel zu y verlaufenden Ketten werden durch Ca-Ionen verbunden, welche planar von vier Sauerstoffen umgeben in gestörter oktaedrischer Position liegen. Wollastonit ist triklin und kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a, b, c = 7.94, 7.32, 7.07 \text{ \AA}$ und $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ 02', 95^\circ 22', 103^\circ 26'$. In der Elementarzelle kommen zwei Formeleinheiten vor (Deer, Howie, Zussmann, 1972).

Der triklin Wollastonit kann leicht in den monoklinen Parawollastonit der Raumgruppe $P2_1/a$ übergehen (Abb. 4.2.2.1.), mit $a, b, c = 15.36, 7.29, 7.08 \text{ \AA}$ und $\beta = 95^\circ 25'$. Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle wird hierbei verdoppelt.

Parawollastonit kann außerdem durch Änderung der Koordinaten für die Atomlagen Überstrukturen mit der Raumgruppe $C2/c$ ausbilden (Trojer, 1968).

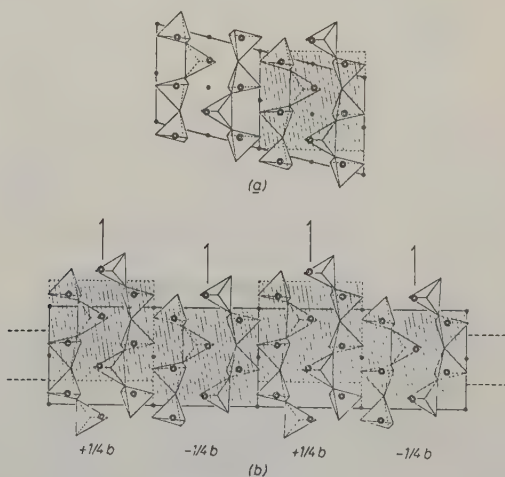


Abb. 4.2.2.1. Strukturelle Beziehung zwischen Wollastonit und Parawollastonit. Kleine Punkte sind Symmetriezentren (a) pseudomonokline Einheitszelle gestreift; (b) die Verschachtelung dieser Einheitszellen im Parawollastonit.

Wie die Röntgendiffraktometrie eindeutig zeigt, reagiert der β -Wollastonit auf die Zugabe der Fe-Ionen durch Änderung seiner Kristallstruktur (Abb. 4.2.2.2.). Ab 7% α - Fe_2O_3 -Zugabe können die für α -Wollastonit charakteristischen Peakänderungen beobachtet werden. Das eingebaute Fe bildet hier keine größeren gestörten Gitterbereiche aus, sondern bedingt die sich ab einem bestimmten Fe-Gehalt einstellende Neuordnung der Gitterstruktur.

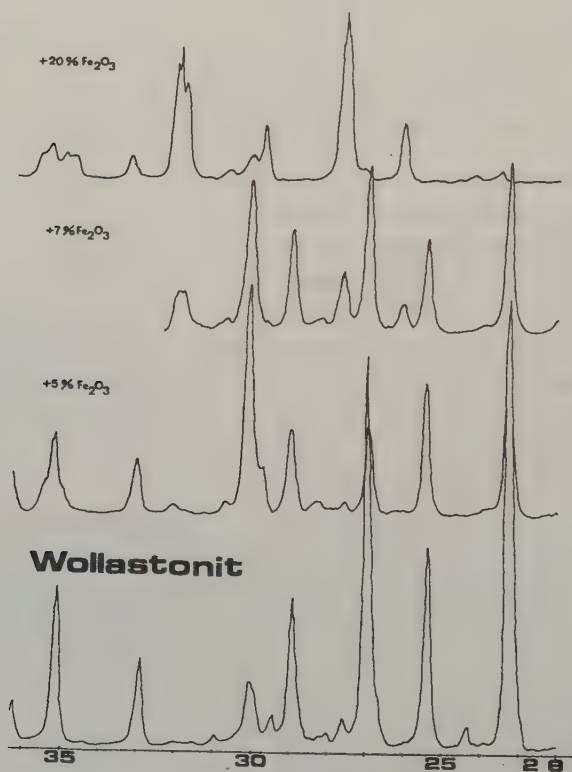


Abb. 4.2.2.2. Änderung der Kristallstruktur des Wollastonits in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt.

Der Wollastonit zeigt im Mössbauerspektrum nur eine Fe-Komponente, die mit $\delta=0.28-0.41$ mm/s und $\Delta E=0.66-1.20$ mm/s (Tab. 4.2.2.) auf Fe^{3+} in der oktaedrischen Ca-Position zurückgeführt werden muß. Ab Wollastonit mit 5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe bleibt ein sehr hoher Überschuß an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zurück. Mit steigendem Eisengehalt nimmt δ kontinuierlich zu und ΔE ab, was auf Zunahme der Elektronendichte der äußeren Schale und Zunahme der Isotropie des elektrischen Feldes hinweist. Das Wollastonitgitter nimmt sehr wenig Eisen auf. Die Einbaugrenze liegt bei 3,3 %.

		ISOSHIFT (MM/S)	E-SPLIT (MM/S)	M-SPLIT (MM/S)	GAMMAHALB (MM/S)	AREA (%)
Woll	2	0.28	1.20	----	0.32	100.0
Woll	3	0.31	1.11	----	0.30	100.0
Woll	5	0.38	0.86	----	0.36	34.5
		0.35	----	6.16	0.19	65.5
Woll	7	0.39	0.78	----	0.31	30.8
		0.37	----	6.16	0.22	69.2
Woll	10	0.41	0.73	----	0.26	28.6
		0.36	----	6.16	0.19	71.4
Woll	20	0.40	0.66	----	0.22	16.8
		0.37	----	6.16	0.22	83.2

Tab. 4.2.2. Mössbauerparameter des Wollastonits in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt.

Als Kettensilikat zeigt der Wollastonit im Schwingungsspektrum zwischen 1100 und 900 cm^{-1} die für die Kettenstruktur charakteristische Zahl von 2×3 Banden (Rutstein, Martin, White, 1971). Auch Lazarev und Tenisheva, 1961 konnten in diesem Bereich 6-7 Banden identifizieren. Die Wollastonitprobe ohne Fe_2O_3 -Zugabe zeigt 7 Banden (1100 , 1070 , 1045 , 1020 , 970 , 935 , 900 cm^{-1}), die durch den Fe-Einbau in 5 starke Banden (1090 , 1070 , 990 , 940 , 920 cm^{-1}) übergehen (Tab. 8.3.2.).

Bei niedrigeren Wellenzahlen (ab 720 cm^{-1}) treten nach Lazarev, 1972 die symmetrischen $\text{Si-O}_{\text{br}}\text{-Si}$ Streckschwingungen auf. Er bezeichnet den β -Wollastonit als Pyroxenoid und macht auf die Anzahl der Schwingungsbänder um 700 cm^{-1} aufmerksam, die auch hier in direktem Zusammenhang mit der Anzahl der Tetraeder der Silikatkette pro Einheitszelle stehen soll. Es seien 3 Bänder vorhanden (bei 568 , 649 und 685 cm^{-1}), die den 3 Tetraedern pro Einheitszelle entsprächen, was auch mit der Aussage Moenkes, 1963 übereinstimmt (566 , 642 , 680 cm^{-1}). In dem vorliegenden β -Wollastonitspektrum ist jedoch außerdem noch eine starke Bande bei 720 cm^{-1} vorhanden, die bei geringem Fe-Einbau verschwindet, bei größerem Eiseneinbau aber wieder sehr verstärkt auftaucht (Abb. 4.2.2.3.). Da diese Bande nicht in den Ramanspektren auftaucht (Abb. 8.3.2.), muß sie auf Änderungen des Dipolmoments zurückgeführt werden.

Insgesamt ist durch den Eiseneinbau die Anzahl der Schwingungsbänder vermindert und weniger zu niedrigen Wellenzahlen hin verschoben als beim Diopsid. Dies erklärt sich mit der Erhöhung der Symmetrie beim Übergang vom triklinen β -Wollastonit in den monoklinen α -Wollastonit ab 7% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe, die auch röntgenographisch festgestellt wurde. So ist im höherenergetischen Bereich die auf Si-O -Schwingung zurückführbare Bande bei 970 cm^{-1} beim α -Wollastonit zu 990 cm^{-1} und die bei 900 cm^{-1} liegende zu 920 cm^{-1} hin verschoben (Abb. 4.2.2.3.), was auf eine

Vergrößerung der Bindungsstärke und Verkleinerung des Bindungsabstands schließen läßt. Bei niedrigeren Wellenzahlen verschwindet die im Bereich von $O_{n\text{br}}\text{-Ca-O}_{n\text{br}}$ -bending bei 410 cm^{-1} liegende Bande. Bei sehr niedrigen Wellenzahlen ($100\text{-}150\text{ cm}^{-1}$) findet eine starke Aufspaltung der Banden statt, die durch den Fe-Einbau auf der Ca-Position zu erklären ist.

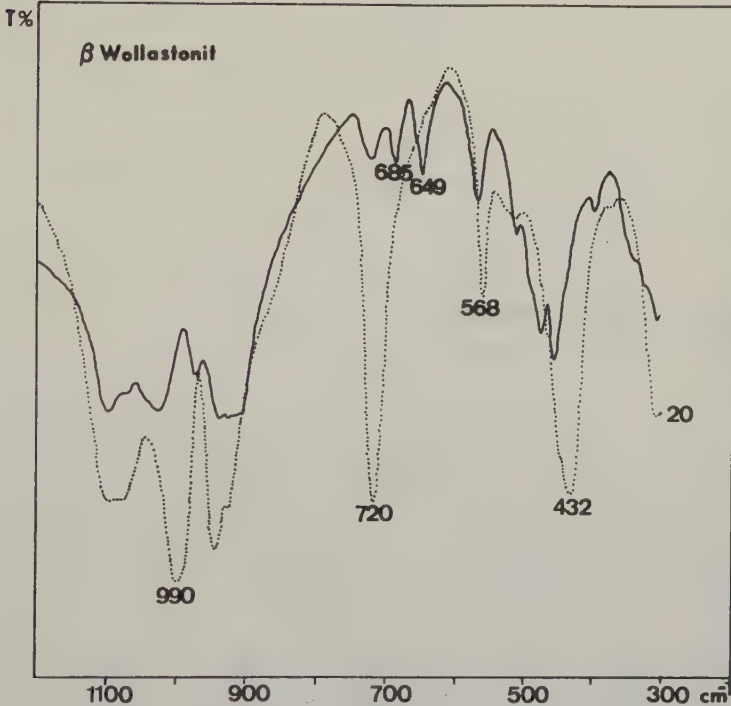


Abb. 4.2.2.3. Infrarotspektrum des Wollastonits und des Wollastonits mit 20% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe (...).

Die Remissionsspektren (Abb. 4.2.2.4.) zeigen nur wenig Übergangsmöglichkeiten für das Fe-Ion. Die im niederenergetischen Bereich zwischen 752 und 832 nm liegende Bande ist stets auf den ${}^6A_1(t_2^3e^2)$ -Zustand zurückführbar, selbst wenn die Lage dieser Bande über einen großen Bereich schwankt. Beim β -Wollastonit zeigt sich eine zusätzliche Termaufspaltung mit dem Übergang ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(t_2^4e)$ bei 960-920 nm. Bei α -Fe₂O₃-Zugaben von mehr als 7% stabilisiert sich der symmetrischere α -Wollastonit, was sich im Verschwinden dieser Bande bemerkbar macht und darauf hinweist, daß ein Elektron im bindenden Zustand abgegeben wird.

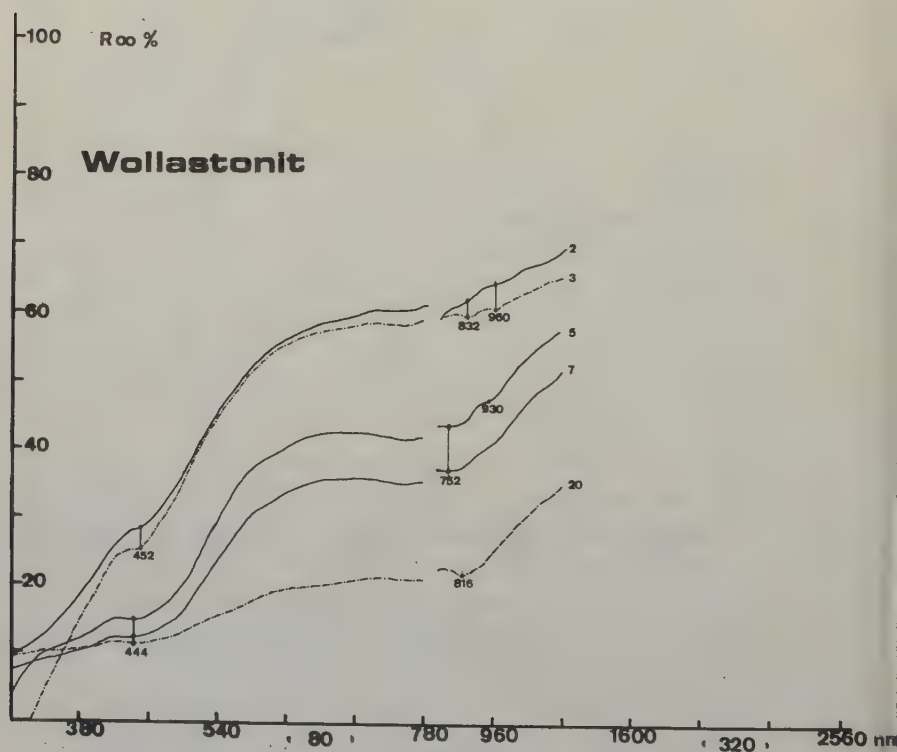


Abb. 4.2.2.4. Remissionsspektren des Wollastonits mit unterschiedlichen α -Fe₂O₃-Zugaben.

Die im β -Wollastonit bei 452 nm, im α -Wollastonit bei 444 nm liegende Bande kann allein dem Übergang ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(t_2^4e)$ zugeordnet werden, in dem Fe^{3+} mit dem Spin $1/2$ vorliegt.

Die für den Wollastonit mit 5% α - Fe_2O_3 -Zugabe berechneten Werte des magnetischen Moments von 12.4 (Tab. 8.5.) sind für Fe^{3+} auf einer Position viel zu hoch. Unter der Annahme des theoretischen Wertes von 5.9 für $Fe^{3+} \pm 0.7$ Bahnparamagnetismus müßten zwei Positionen berücksichtigt werden. Für die Besetzung kommt jedoch, wie die Mössbauermessungen zeigen, nur die Ca-Position in Frage. Deshalb muß vermutet werden, daß im β -Wollastonit die Bindungsabstände für das Fe auf den einzelnen Ca-Positionen nicht einheitlich sind, was den erhöhten Wert des magnetischen Moments erklärt. Bei höheren Fe-Gehalten (20% α - Fe_2O_3 -Zugabe) ändert sich das magnetische Moment entsprechend der Strukturänderung. Seine Erniedrigung auf 4.1 deutet auf einheitliche Ca-Positionen und ein gepaartes Elektron für das nun einen kovalenten Bindungsanteil besitzende Fe-Ion hin. Die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Feldstärke zeigt rein paramagnetisches Verhalten.

Kovalente Bindung ist bei brückenbildenden Metallionen, wie es das zwischen den $[SiO_4]$ -Ketten liegende Fe darstellt, zu erwarten. Hierbei wird ein Elektron im bindenden Zustand an die $[SiO_4]$ -Kette abgegeben, was auch über die Remissionspektroskopie festgestellt wird. Dies bewirkt eine Abstoßung, wodurch sich die Kette dehnt und die β - in die α -Phase übergeht.

Da das Fe in der Wollastonitstruktur zu höherer Bindungsstärke führt, verhindert es die Ausbildung größerer Störbereiche, wodurch die Einbaumöglichkeit für weitere Fe-Ionen begrenzt ist. Von daher ist auch keine Variation des eher als Ocker zu bezeichnenden Gelbtons möglich.

4.2.3. Mullit

Mullit, $\sim(\text{Al}_6\text{Si}_{13}\text{O}_{19,5})$, ist ein Kettensilikat mit einer sehr ungeordneten Struktur. Die Ketten bestehen aus $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern, die parallel zu c verlaufen und mit $[\text{AlO}_4]$ - und $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern verbunden sind (Abb. 4.2.3.1.). Mullit ist orthorhombisch und kristallisiert in der Raumgruppe Pbam (Pba2) mit $a, b, c = 7.54, 7.69, 2.88 \text{ \AA}$ (Taylor, 1928). Die Kristallstruktur weist Packungslücken von etwa $0.6 \text{ \AA}$ auf, in die Kationen eingelagert werden können. Auch die Bildung von Einlagerungsmischkristallen ist möglich (Müller-Hesse, Schwiete, 1960).

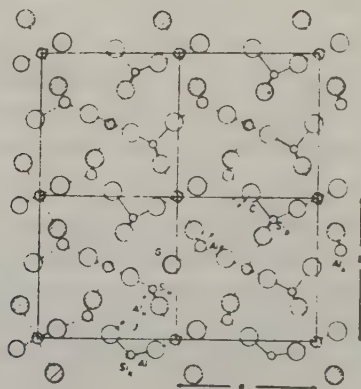


Abb. 4.2.3.1. Mullitstruktur (Projektion auf a-b) nach Warren, 1933.

Mullit zeigt im Röntgendiagramm keine signifikanten Veränderungen durch den Fe-Einbau. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Struktur entweder wenig Fe einbaut oder sich der durch den Fe-Einbau hervorgerufene Störeffekt nicht auf

die schon relativ ungeordnete Kristallstruktur auswirkt.

Im Mössbauerspektrum weist Mullit neben stets überschüssigem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eine Fe-Komponente auf (Tab. 4.2.3.). Sie kann eindeutig mit $\delta=0.24\text{-}0.29$ mm/s und $\Delta E=1.03\text{-}1.11$ mm/s Fe^{3+} in oktaedrischer Umgebung zugeordnet werden. Das Fe-Ion substituiert hiernach das oktaedrisch koordinierte Al-Ion. Bei zunehmendem Fe-Gehalt können keine Tendenzen einer Zu- oder Abnahme sowohl für δ als auch für ΔE festgestellt werden. Maximal werden 2.6% Fe eingebaut.

		ISOSHIFT (MM/S)	E-SPLIT (MM/S)	M-SPLIT (MM/S)	GAMMAHALB (MM/S)	AREA (%)
Mullit 2	0.27	1.10	----	0.40	59.7	
	0.32	----	6.02	0.30	40.3	
Mullit 5	0.29	1.03	----	0.32	51.0	
	0.33	----	5.77	0.26	49.0	
Mullit 7	0.27	1.11	----	0.36	38.3	
	0.34	----	6.00	0.27	61.7	
Mullit 10	0.24	1.06	----	0.35	26.4	
	0.34	----	5.64	0.25	73.6	

Tab. 4.2.3. Mössbauerparameter des Mullits in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt.

Im Unterschied zu den Schwingungsspektren der übrigen Silikate zeigt Mullit sehr wenige und breite Banden (Abb. 4.2.3.2. und Abb. 8.3.3.), was nach Keller, Spotts, Biggs, 1952 auf ein stark gestörtes Kristallgitter hinweist. Die Breite der

Banden, die wenig Eigenfrequenzen zeigen, ist auf geringe Bindungsstärke oder große Kationen zurückzuführen (Pepperhof, 1958). Auch sind die Banden im Vergleich zu der Bandenlage der übrigen Silikate zu kleineren Energien hin verschoben.

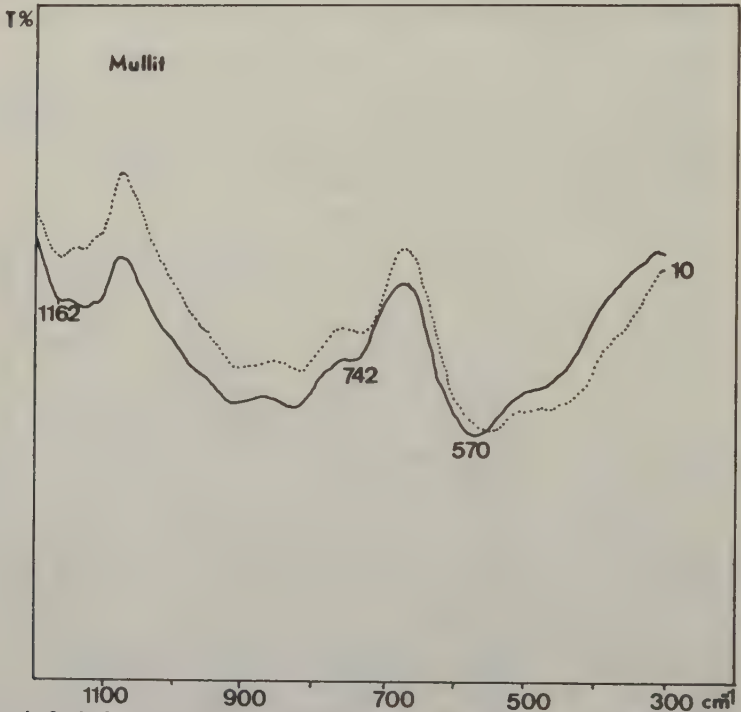


Abb. 4.2.3.2. Infrarotspektrum des Mullits und des Mullits mit 10% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe (...).

Als Kettensilikat zeigt auch der Mullit die nach Rutstein, Martin, White, 1971 für ein Kettensilikat charakteristischen 3 Banden bei hohen Energien (1162, 1130 und 1109 cm^{-1}), die auf die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraederschwingungen zurückführbar sind.

Durch den Fe-Einbau werden die Banden des höherenergetischen Bereichs nicht wesentlich geändert (Tab. 8.3.3.). Verschiebungen finden statt bei den auf $[AlO_4]$ und $[AlO_6]$ zurückführbaren Banden von 742 cm^{-1} zu 730 cm^{-1} und von 570 cm^{-1} zu 550 cm^{-1} . Diese Abnahme der Al-O Bindungsstärke kann über die durch das Fe-Ion hervorgerufene stärkere Anziehung des zwischen Al und Fe liegenden Sauerstoffs verstanden werden. Die neu entstehenden Banden bei 500 cm^{-1} und bei 360 cm^{-1} können Fe-O-Schwingungen zugeordnet werden. Wie zu erwarten, ist der niederenergetische Bereich stärker durch den Fe-Einbau verändert. Hier wird die Bande bei 310 cm^{-1} zu 294 cm^{-1} verschoben und die Banden bei 207 , 120 und 105 cm^{-1} verschwinden.

Das Remissionsspektrum zeigt zwei Übergänge für das Fe-Ion (Abb. 4.2.3.3.). Die Bande bei 848 nm ist für Fe^{3+} im ${}^6A_1(t_2^3e^2)$ Zustand verantwortlich, die bei 440 nm liegende Bande kann allein dem ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(t_2^4e)$ Übergang mit einem Elektron im Spin Zustand $1/2$ zugeordnet werden.

Da bei der Berechnung des magnetischen Moments das Molekulargewicht zu einem großen Anteil mit eingeht, dieses jedoch für den Mullit äußerst groß ist, können aus dem viel zu hohen Wert (Tab. 8.5.) keine Rückschlüsse über die Bindung des Fe^{3+} gemacht werden. Das paramagnetische Verhalten der Magnetisierungsgerade weist auf keinerlei Austauschwechselwirkung zwischen den Fe-Ionen hin.

In die ungeordnete Struktur des Mullits, des einzigen Silikats ohne Ca-Positionen, dringt das Fe^{3+} vermutlich über Al^{3+} Substitution ein. Die Bindung des Al^{3+} ist viel stärker als die des Ca^{2+} -Ions, und es können sich auch bei der Besetzung der relativ kleinen Al^{3+} -Position mit Fe^{3+} keine größeren Gitterfehlordnungsbereiche mit Leerstellen ausbilden. So finden wenig Fe-Ionen Zugang zu der Struktur, wodurch sich Mullit kaum gelb färbt.

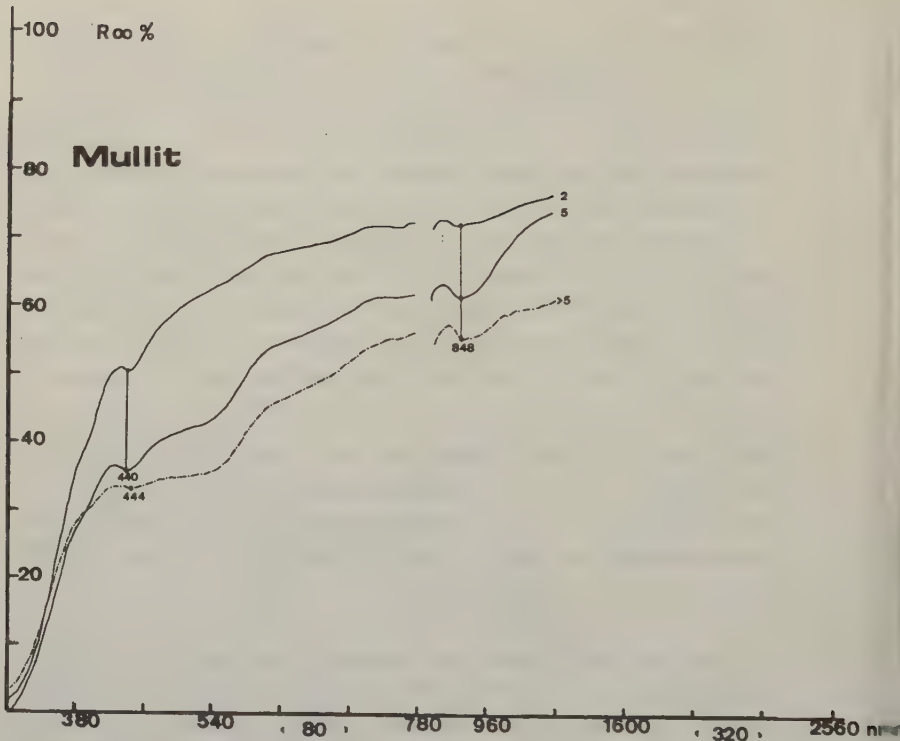


Abb. 4.2.3.3. Remissionsspektren des Mullits mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

4.2.4. Gehlenit (Äkermanit)

Gehlenit und Äkermanit gehören zu den Melilithen, die von Deer, Howie und Zussman, 1972 als Gruppensilikate mit $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{4-}$ -Gruppen eingeordnet werden. Die Symmetrie ist tetragonal mit $a, c = 7.7$ und $5.1 \text{ \AA}$. Im Gehlenit, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al}, \text{SiO}_7)$, liegen $[\text{AlO}_4]$ und $[\text{SiO}_4]$ Tetraeder in Strukturschichten, während im

Äkermanit, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, $[\text{MgO}_4]$ und $[\text{SiO}_4]$ Tetraeder in diesen Schichten liegen. Ungewöhnlich für Silikate ist das in Viererkoordinaten vorkommende Magnesium, das leicht mit anderen Ionen austauschbar ist. Da die Melilithstruktur keine separaten $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppen aufweist, werden Melilithe oft zu den Schichtsilikaten gezählt. Nach der Klassifikation von Liebau, 1956 ist dies ohne weiteres möglich. Hiernach können Melilithe als Dreierschichtsilikate bezeichnet werden. Die parallel (001) verlaufenden Schichten enthalten 5-seitige Tetraederringe und werden von Ca-Ionen zusammengehalten. Das Ca liegt in einer gestörten Achterumgebung (Square Archimedean Antiprism). Die Hälfte seiner Bindungsabstände Ca-O schwankt zwischen 2.43 und 2.44 Å und die anderen vier zwischen 2.68 und 2.71 Å (Abb. 4.2.4.1.).

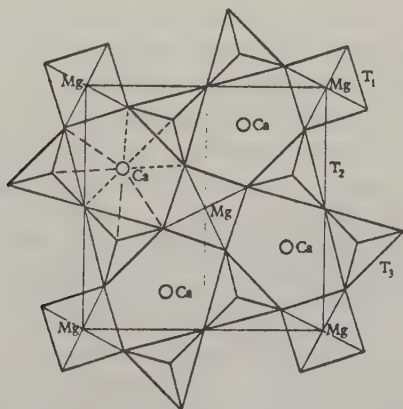


Abb. 4.2.4.1. Die Melilithstruktur auf (001) projiziert: längere Ca-O Abstände --- , kürzere Ca-O Abstände (nach Warren, 1930; Smith, 1953).

Die sechs in der Einheitszelle vorkommenden Tetraeder sind nicht gleichwertig. Zwei der Tetraeder (Nr. 1) sind größer mit Metall-Sauerstoffabständen von $1.87_6 \pm 0.01_5 \text{ \AA}$, während die vier restlichen Tetraeder (Nr. 2 und 3) gleichwertig sind und einen mittleren Metall-Sauerstoffabstand von $1.63_3 \pm 0.01_1 \text{ \AA}$ aufweisen. In der extrem geordneten Struktur sind die folgenden Besetzungen der Tetraederpositionen möglich:

	in Äkermanit	in Gehlenit	
		a)	b)
Tetraeder Nr. 1	Mg	Al	Si
Nr. 2	Si	Al	Al
Nr. 3	Si	Si	Al

Gehlenit zeigt selbst als Fe-Gehlenit im Röntgendiagramm keine wesentlichen auf den Fe-Gehalt zurückführbaren Änderungen. Die Änderungen bestehen allein in der Verbreiterung einiger Peaks. Wie beim Diopsid können deshalb auch beim Gehlenit durch den Fe-Einbau Gitterspannungen angenommen werden. Die Größe dieser Störungen steht hier jedoch nicht in direktem Verhältnis zur Menge eingebauten Eisens.

Auch die Kristallinität des Äkermanits wird durch das Fe nicht beeinflusst. Bei Äkermanit mit 10% Fe_2O_3 -Zugabe sind hier noch einige $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Peaks eindeutig identifizierbar.

Das Mössbauerspektrum des Gehlenits mit 5% α -Fe₂O₃-Zugabe zeigt 3 Eisenkomponenten (Tab. 4.2.4.). Eindeutig kann sehr wenig Fe²⁺ in achter-Koordination identifiziert werden (δ =1.27 mm/s und ΔE =1.41 mm/s). Schwierigkeiten bereitet die Identifikation der beiden anderen auf Fe³⁺ zurückführbaren Komponenten. Es wird vermutet, daß eine Fe³⁺-Position die größere Al-Tetraederposition ist (δ =0.20-0.33 mm/s und ΔE =0.7-0.93 mm/s). Die sehr hohe Isomerieverschiebung muß mit starker Polarisierung gedeutet werden. Die andere nach der Isomerieverschiebung auf Fe³⁺ in einer kleinen Tetraederposition (Si-Substitution?) zurückführbare Komponente hat eine viel zu hohe Quadrupolaufspaltung, die für Fe³⁺ bei achter-Koordination zutreffen kann (δ =0.09-0.12 mm/s und ΔE =1.73-1.82 mm/s). Es ist fraglich, ob dieser hohe ΔE -Wert über eine große Anisotropie des elektrischen Feldes bei tetraedrischer Koordination erklärt werden kann, oder über einen zwischen Fe²⁺ und Fe³⁺ liegenden Zwischenzustand. Nach Marfunin, 1979 ist eine undefinierbare Wertigkeit auf eine Elektron-Loch Paarbildung zurückzuführen. Wahrscheinlicher scheint für diese Komponente die Substitution des von vier nahen und vier weiter entfernten Sauerstoffen umgebenen Ca²⁺ zu sein. Eine solche Stabilisierung für Eisen wurde früher schon bei Granatstrukturen postuliert (Miyashiro, 1953). Auch entspricht diese Interpretation der für die Substitution des Ca²⁺ durch Fe³⁺ im Diopsid, wo vergleichbare Mössbauerparameter vorliegen. Ab Gehlenit mit 7% α -Fe₂O₃-Zugabe ist nicht eingebautes α -Fe₂O₃ feststellbar. Die zweiwertige Eisenkomponente ist verschwunden. Die beiden anderen Komponenten für Fe³⁺ erfahren mit zunehmendem Eisengehalt kontinuierliche Änderungen. Für die erste Komponente (Al-Substitution) nimmt die Isomerieverschiebung noch höhere Werte an und somit die Elektronendichte der äußeren Schale zu. Auch das elektrische Feld wird isotroper, da die Quadrupolaufspaltung kleiner wird. Die Vergrößerung der Isotropie des elektrischen Feldes trifft

	ISOSHIFT (MM/S)	E-SPLIT (MM/S)	M-SPLIT (MM/S)	GAMMAHALB (MM/S)	AREA (%)
Gehlenit 5	0.12	1.82	----	0.20	46.3
	0.20	0.93	----	0.29	50.6
	1.27	1.41	----	0.15	3.1
Gehlenit 7	0.10	1.75	----	0.22	25.2
	0.28	0.77	----	0.28	56.8
	0.32	----	6.10	0.21	18.0
Gehlenit 10	0.09	1.73	----	0.14	6.1
	0.33	0.70	----	0.25	66.2
	0.33	----	6.10	0.21	27.7
Fe-Gehlenit	0.09	1.79	----	0.10	3.8
	0.31	0.71	----	0.27	83.3
	0.34	----	6.13	0.21	12.9
Åkermanit 7	0.12	1.85	----	0.15	8.5
	0.18	1.03	----	0.19	11.0
	0.34	----	6.14	0.22	5.3
	0.87	2.00	----	0.14	75.2
Åkermanit 10	0.11	1.92	----	0.39	10.4
	0.24	1.02	----	0.18	5.3
	0.39	----	6.16	0.29	82.7
	0.73	1.59	----	0.14	1.6

Tab. 4.2.4. Mössbauerparameter des Gehlenits und Åkermanits in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt.

auch für die andere Fe^{3+} -Komponente (Ca-Substitution) zu. Ihre Isomerieverschiebung nimmt jedoch ab, was auf Vergrößerung der Elektronendelokalisation hinweist. Mit zunehmendem Fe-Gehalt ist die Besetzung der Al-Position stärker als die der Ca-Position. Diese Tendenzen zeigen sich im Fe-Gehlenit, der insgesamt etwa 12,4 % Fe aufnimmt, noch verstärkt.

Das Mössbauerspektrum von Äkermanit zeigt vier verschiedene Fe-Komponenten (Tab. 4.2.4.), von denen eine auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zurückzuführen ist.

Fe^{2+} kann mit $\delta=0.73$ mm/s für Aker10 und $\delta=0.87$ mm/s für Aker7 und den ΔE -Werten von $\Delta E=1.58$ mm/s für Aker10 und $\Delta E=2.00$ mm/s für Aker7 auf eine Tetraederposition (Mg-Substitution) plaziert werden. Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung nehmen mit zunehmender $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe ab, was auf zunehmende Elektronendelokalisation und zunehmende Verzerrung des Koordinationspolyeders hinweist. Auffallend ist, daß Aker7 sehr viel Fe^{2+} , Aker10 jedoch, dem Gehlenit entsprechend, äußerst wenig Fe^{2+} aufweist.

Die restlichen Fe-Komponenten müssen Fe^{3+} zugeordnet werden. Dem Gehlenit entsprechend wird vermutet, daß die eine Fe-Komponente durch Substitution von Mg einen größeren Tetraeder besetzt ($\delta=0.18$ mm/s für Aker7 und $\delta=0.24$ mm/s für Aker10; $\Delta E=1.03$ mm/s und 1.02 mm/s). Nicht nur die Isomerieverschiebung, sondern auch die Quadrupolaufspaltung sind jedoch sehr hoch, woraus auf hohe Polarisierung und hohe Verzerrung des Koordinationspolyeders zu schließen ist. Bei höherem Fe-Gehalt nimmt die Polarisierung zu, die Gitterplatzverzerrung jedoch ab. Auch nimmt der Gehalt an Fe^{3+} in dieser Position bei zunehmender Menge $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe ab.

Der andere von Fe^{3+} besetzte Tetraeder ist kleiner (Substitution von Si?) ($\delta=0.11, 0.12$ mm/s; $\Delta E=1.85, 1.92$ mm/s). Auch der Äkermanit zeigt hier die viel zu hohe Quadrupolaufspaltung, die auf einen zwischen Fe^{3+} und Fe^{2+} liegenden

Zwischenzustand hinweisen kann. Es ist wahrscheinlicher, daß auch für den Åkermanit diese Fe^{3+} -Komponente auf der Ca-Position, auf der sie eine Elektron-Loch-Paarbildung eingeht, angenommen werden muß. Bei zunehmendem Fe-Gehalt nimmt die Isomerieverschiebung leicht ab, die Quadrupolaufspaltung jedoch im Gegensatz zum Gehlenit zu. Der Fe-Gehalt dieser Position nimmt leicht zu. Im Åkermanit ist demnach die Polarisation mit einer größeren Anisotropie des elektrischen Feldes auf dieser Gitterposition verbunden. Insgesamt sind 6,6% Fe in der Åkermanitstruktur eingebaut.

Die Mössbauerergebnisse zeigen, daß selbst wenn derselbe Strukturtyp vorliegt, sich der Fe-Einbau im Gehlenit und Åkermanit ganz unterschiedlich vollzieht. Die Erklärung hierfür kann allein in der andersartigen Ladungsverteilung der substituierbaren Gitterpositionen in den beiden Silikaten begründet sein (Kapitel 5.3.).

Die Schwingungsspektren der Melilithe lassen sich in drei Gruppen unterteilen (Sahama, Lehtinen, 1967).

Die Banden zwischen 1200 und 800 cm^{-1} werden Si-O Streck-schwingungen zugeordnet. Die Bandenlagen sind hier bei den einzelnen Meliliten verschieden, was durch die unterschiedliche Ionenbesetzung der Tetraeder bedingt ist. Neben Si können die Tetraeder von Mg, Al oder Fe besetzt werden, was auch zu nicht äquivalenten Positionen der O^{2-} -Ionen führt. So hat der Gehlenit z. B. bei 815 cm^{-1} eine Bande, die im Åkermanitspektrum nicht vorhanden ist (Abb. 4.2.4.2. und Abb. 4.2.4.3.). Nach Kolesova, 1961 ist diese Bande charakteristisch für die bei Substitution von Si durch Al erfolgende $[\text{AlSiO}_4]$ -Gruppenschwingung. Auch die Verlagerung der Bande bei 1050 cm^{-1} zu längeren Wellenlängen (1020 cm^{-1} im Gehlenit) ist nach Keller, Spotts, Biggs, 1952 und Milkey, 1960 darauf zurückzuführen, daß im Gehlenit die Hälfte der Al-Ionen die Si-Position im Tetraeder Nr. 2 und Nr. 3 besetzen. Eine solche Verlagerung gilt allgemein für Tektosilikate.

Während die Banden zwischen 750 und 520 cm^{-1} für Sahama und Lehtinen, 1967 wenig charakteristisch zur Melilith-unterscheidung sind, stehen sie für Moenke, 1963 und Tarte, 1963 in direktem Zusammenhang mit der Gitterkonstanten a bei $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Gruppen. Dies stimmt mit den im Gehlenit- und Äkermanitspektrum beobachteten Banden überein. Gehlenit zeigt bei 749 und 718 cm^{-1} die Al-O-Banden, während Äkermanit bei 686 und 561 cm^{-1} die Mg-O-Streckschwingungen zeigt (Kimata, Ibaraki, 1980). Da Al kleiner als Mg ist, liegen im Gehlenit diese Banden im höherenergetischen Bereich. Ab 500 cm^{-1} sind für Sahama, Lehtinen, 1967 die Banden wieder charakteristisch für die einzelnen Melilithe. Es wurde jedoch festgestellt, daß bis auf das Vorhandensein der Banden bei 370 und 360 cm^{-1} im Gehlenit, die auf (Si, Al-O)-Schwingungen zurückführbar sind, zwischen Gehlenit und Äkermanit keine wesentlichen Unterschiede bestehen. Es kann vermutet werden, daß die in diesem Bereich vorkommenden Schwingungsbanden auch auf $[\text{CaO}_8]$ zurückführbar sind.

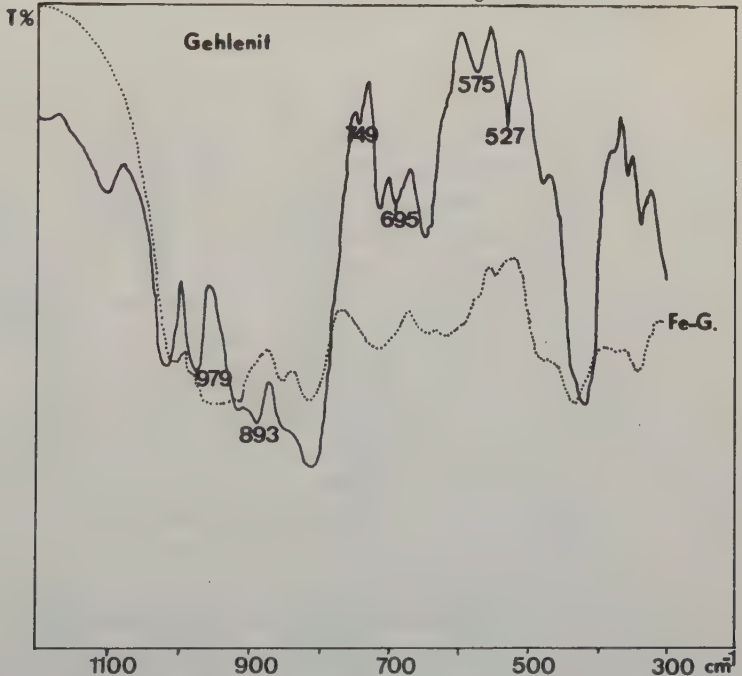


Abb. 4.242 Infrarotspektrum des Gehlenits und des Fe-Gehlenits(...).

Die von Saksena, 1961 für diesen Silikattyp durchgeführte Berechnung für die Schwingungen der Klasse A_{2u} (1107, 774 und 523 cm^{-1}) und der Klasse E_u (1030, 580 und 479 cm^{-1}) und eine sehr niedrige Schwingung der Klasse E_u können im Spektrum des Gehlenits gut wiedergefunden werden (Tab. 8.3.4.), während sie beim Åkermanit nicht identifizierbar sind.

Die Änderung der Spektren bei Fe-Einbau ist nach White und Roy, 1964 nur durch Verschiebung bestimmter Banden feststellbar. Das Fe werde polymorph in denselben Strukturtyp eingebaut, was einen zu geringen Effekt auf die Infrarotstrahlung bei Melilithen hervorruft. Die Meßergebnisse zeigen hingegen Änderungen sowohl im Gehlenit- als auch im Åkermanitspektrum, die unmittelbar mit dem Fe-Einbau zusammenhängen müssen (Tab. 8.3.4. und Tab. 8.3.5.).

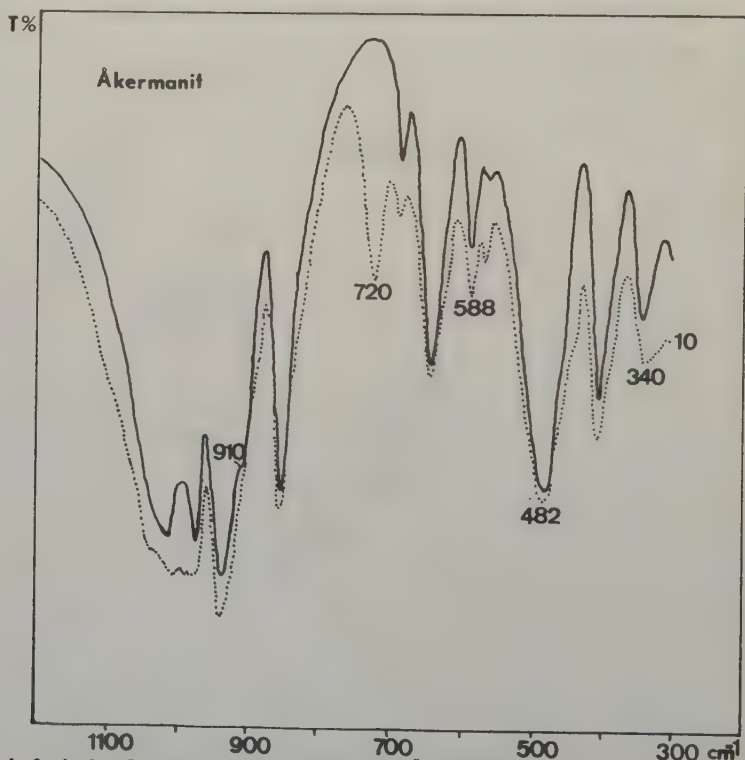


Abb. 4.2.4.3. Infrarotspektrum des Åkermanits und des Åkermanits mit 10% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Zugabe (...).

Im Gehlenit ist die Bande bei 979 cm^{-1} in die Banden 962 und 947 cm^{-1} aufgespalten und die bei 920 cm^{-1} liegende bei Fe-Einbau verschoben, was mit der Abgabe von negativer Ladung des O^{2-} in Bezug gesetzt werden kann (Griffith, 1969). Das Verschwinden der Banden bei 893 , 749 und 695 cm^{-1} kann im Zusammenhang mit der Substitution des Al durch Fe stehen. Die Bande bei 575 cm^{-1} wird verschoben und verbreitert, was einen Hinweis auf andere Bindungsverhältnisse im $[\text{AlO}_4]$ gibt. Diese starken Änderungen aller Al-O-Banden sind darüber zu verstehen, daß im Fe-Gehlenit die beiden unterschiedlichen Al-Tetraederpositionen von Fe besetzt sind, wodurch Verlagerungen der Ladung des Sauerstoffs stattfinden müssen. Das Verschwinden der Banden bei 527 und 180 cm^{-1} dürfte nach Lazarev, 1960 in Zusammenhang mit Ca-O-Schwingungen stehen, die nach dem Fe-Einbau nicht mehr stattfinden. Daß Fe-Gehlenit eine stark gestörte Struktur darstellt, ist im Ramanspektrum an der geringen Zahl und der Breite der Absorptionsbanden ersichtlich (Abb. 8.3.4.).

Äkermanit zeigt bei 910 cm^{-1} eine sehr starke Bande im Ramanspektrum (Abb. 8.3.5.), die im Infrarotspektrum langsam verschwindet. Sie muß auf asymmetrische Streckschwingungen von Si-O zurückgeführt werden. Die Bande bei 720 cm^{-1} wird von Kimata, 1980 als $[\text{MgO}_4]$ -Streckschwingung gedeutet. Da sie beim Fe-Einbau erst sichtbar wird, kann vermutet werden, daß das Fe das Mg substituiert, wodurch auch die Änderung der benachbarten Si-O-Schwingung hervorgerufen wird.

Im niederenergetischen Bereich erfahren eine Anzahl Banden Verschiebungen im Infrarotspektrum, die mit dem Verschwinden oder Neuauftauchen im Ramanspektrum gekoppelt sind. Hieraus kann auf Änderungen in den Bindungsverhältnissen geschlossen werden. Betroffen sind hierbei vor allem Mg-O-Schwingungen, die sich bei Substitution des Mg durch Fe stark ändern (588 cm^{-1} neu im Ramanspektrum; $482\text{--}479\text{ cm}^{-1}$

verschoben im Infrarotspektrum, verschwindet im Raman-spektrum, sowie $340\text{-}334\text{ cm}^{-1}$, $325\text{-}311\text{ cm}^{-1}$ verschoben im Infrarot- und im Ramanspektrum).

Während im Gehlenit die Änderungen der Al-O-Schwingungen bei Besetzung der Al-Gitterpositionen mit Fe auf anders-artige an die Schwingungsenergien gebundene Ladungsverteilung des O^{2-} hinweisen, scheint sich bei Besetzung der Mg-Position durch Fe im Äkermanit die Art der Schwingungen gänzlich zu ändern.

Auffallend ist, daß im Gehlenit die bei 979 cm^{-1} liegende Si-O Bande auf Änderungen in der Ladungsverteilung des O^{2-} hinweist, während im Äkermanit für Si-O in diesem Energiebereich eindeutig eine symmetrische Streckschwingung gefunden werden konnte. Das Ca kann in beiden Silikaten von Fe substituiert werden, da die Ca-O-Schwingungen sich durch den Fe-Einbau ändern. Es kann bestätigt werden, daß die beiden Strukturen, selbst wenn sie demselben Silikattyp zuzuordnen sind, unterschiedlich auf den Fe-Einbau reagieren.

Die Remissionsspektren von Gehlenit und Äkermanit (Abb. 4.2.4.4. und Abb. 4.2.4.5.) sind von der Lage ihrer Absorptionsbanden her sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich jedoch von den übrigen Spektren dadurch, daß sich im höherenergetischen Bereich zwei bei 400 nm und 460 nm liegende Banden vorfinden. Die Ursache hierfür liegt in den unterschiedlichen Bindungslängen von tetraedrisch koordiniertem Fe^{3+} (Smith, 1978). In diesen Strukturen nimmt das Fe verschiedene tetraedrische Gitterpositionen und bei Ca-Substitution eine 8ter Umgebung ein, während die Umgebung in den übrigen Silikaten meist oktaedrisch oder größer ist.

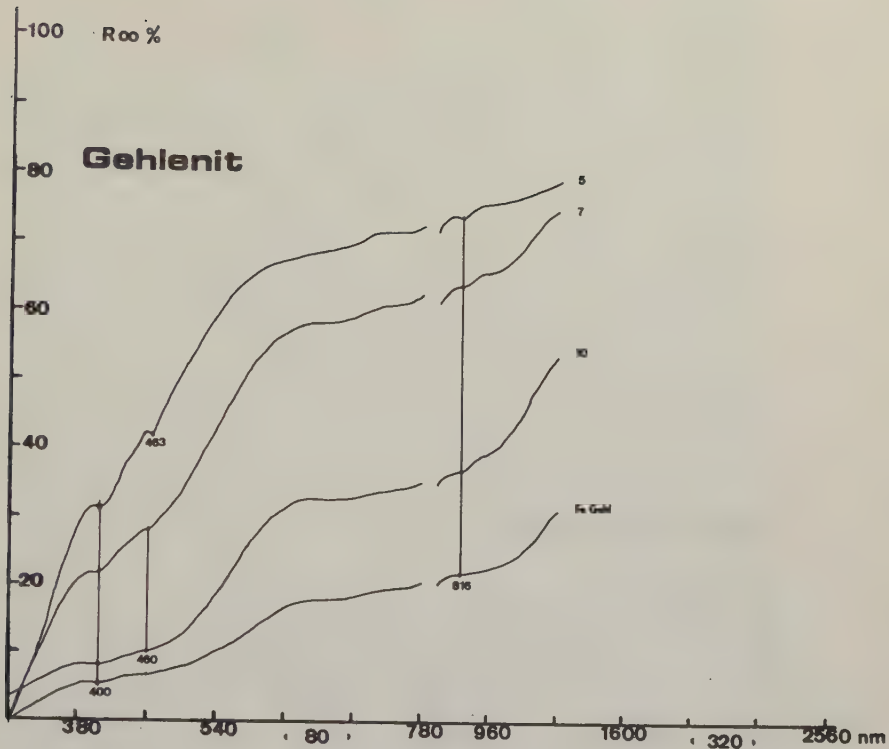


Abb. 4.2.4.4. Remissionsspektren des Gehlenits mit unterschiedlichen α - Fe_2O_3 -Zugaben.

Die im Gehlenit bei 816 nm, im Äkermanit bei 848 nm liegende Bande kann in Übereinstimmung mit Smith, 1978 unter anderem dem Übergang $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ für Fe^{2+} zugeordnet werden, und für Fe^{3+} dem Übergang $^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{T}_1$ ($t_2^4 e$), der auch an Granaten beobachtet wurde (Wickersheim, Lefever, 1962), in denen ebenfalls tetraedrisch koordiniertes Fe^{3+} vorkommt. Entsprechend der hohen Konzentration von Fe^{2+} im Äkermanit mit 7% α - Fe_2O_3 -Zugabe ist hier diese Bande sehr ausgeprägt.

Nach Manning, 1972 kann die Bande bei 460 nm Fe^{2+} in 8er Umgebung zugeordnet werden. Gehlenit mit 5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe enthält ein solches Fe-Ion, sein Übergang liegt jedoch bei 400 nm. Von daher ist die Bande bei 460 nm allein Fe^{3+} mit dem Übergang ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{t}_2^4\text{e})$ zuzuordnen. Nach Manning, 1972 ist dieser Übergang charakteristisch für Fe^{3+} in oktaedrischer Umgebung. Da jedoch die Absorptionsbanden für oktaedrisch koordiniertes Fe^{3+} , wie es in den anderen Silikaten vorhanden ist, immer bei höheren Energien liegt (Tab. 8.4.), wird vermutet, daß die bei 460 nm liegende Bande durch Fe^{3+} auf der von 8 Sauerstoffen umgebenden Ca-Position hervorgerufen wird.

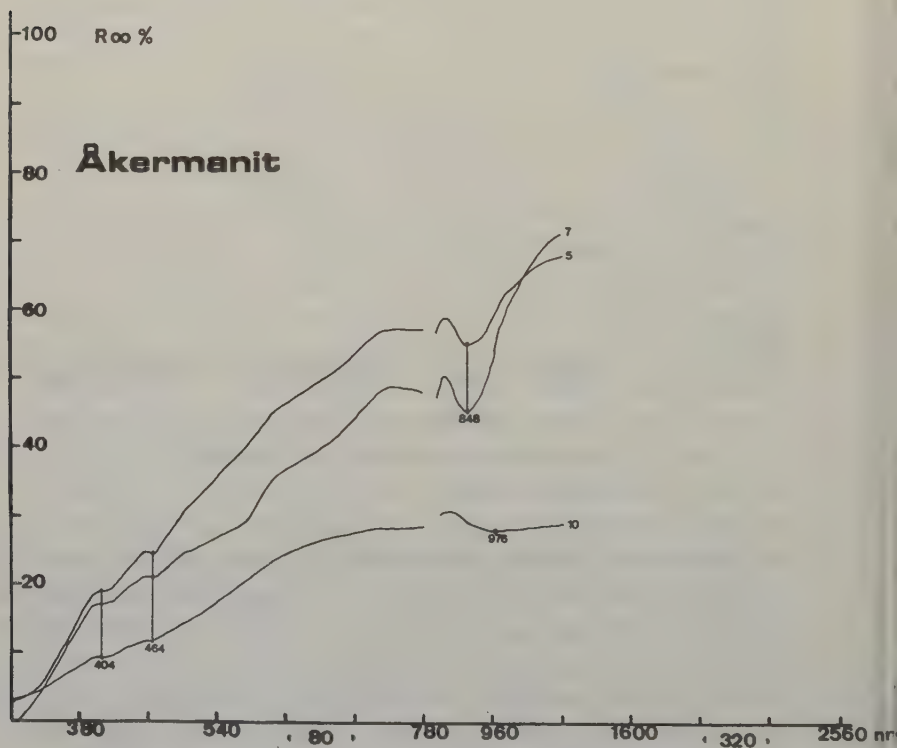


Abb. 4.2.4.5. Remissionsspektren des Äkermanits mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

Die bei 400 nm liegende Bande wird Fe^{3+} in tetraedrischer Umgebung (an Granaten beobachtet) zugeordnet. Dies stimmt mit der Interpretation von Bates, White, Roy, 1966 und Cox, 1977 überein. Auch Faye, 1969 beobachtet für Fe^{3+} in tetraedrischer Umgebung in gelbgefärbtem Orthoklas die Absorption bei 400 nm für den Übergang ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{t}_2^4\text{e})$ und bei 450 nm für den Übergang ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{t}_2^4\text{e})$, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die Melilithe steht.

Nach Goehring, Damm, Weiss, 1955 kann tetraedrisch koordiniertes Fe einen Durchdringungskomplex mit zwei ungepaarten d-Elektronen über d-p-Mischung ausbilden, da die höher liegenden Tripletzustände zum Grundterm werden. Die bei 400 nm und 460 nm liegenden Banden werden dann auch direkt von Wickersheim und Lefever, 1962 Ladungsaustauschbanden zwischen O^{2-} und Fe^{3+} zugeordnet. Dies wird von Robbins und Strens, 1968 bestätigt, die die Bande bei 400 nm als direkten d-d-Übergang infolge $\text{O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ Ladungsaustausch bestimmen.

Da die Melilithe für die einzelnen Absorptionsbanden mehrere Elektronenübergänge zeigen, werden auch hier Orbitalüberlappungen mit Austauschwechselwirkungen, wie sie beim Diopsid beobachtet wurden, angenommen.

Infolge der unterschiedlichen Positionen für Fe^{3+} und dem geringen Vorhandensein von Fe^{2+} weist Gehlenit mit 5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe ein aus mehreren Komponenten bestehendes nicht in die einzelnen Komponenten zerlegbares magnetisches Moment von etwa 13 auf (Tab. 8.5.). Da dieser Wert für drei Fe-Komponenten sehr niedrig ist, muß auch Elektronenpaarung über kovalente Bindungsanteile vermutet werden. Der Fe-Gehlenit zeigt ein viel zu hohes magnetisches Moment von 16. Auch ist die Änderung der Magnetisierbarkeit im Feld extrem empfindlich. Vor allem bei tiefen Temperaturen nimmt die Suszeptibilität so stark zu, daß die restlichen Parameter nur noch sehr ungenau bestimmbar sind.

Die starke Temperaturabhängigkeit des Bohr'schen Magnetons läßt nach Figgis und Lewis, 1964 auf Spin-Orbitkoppelung schließen.

Die feldabhängigen Magnetisierungskurven (Abb. 8.5.) unterscheiden sich von der des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}$ und zeigen für den Fe-Gehlenit eine geringe Remanenz, so daß auch hier strukturell bedingter Magnetismus vorhanden ist (Nöller, Knoll, 1983). Die Magnetisierbarkeit nimmt mit sinkender Temperatur stark zu. Im Gegensatz zu der magnetischen Erscheinung des Diopsids müssen im Gehlenit unterschiedlich aufeinander wirkende magnetische Domänen mit antiparallel ausgerichteten Spins angenommen werden. Erst bei tiefen Temperaturen wird ein in der erhöhten Magnetisierung sich zeigender Ordnungszustand mit mehr parallel gestellten Spins erreicht. Wie die magnetische Ordnung dann über die im Gehlenit in Schichten angeordneten Gruppen erfolgt, bleibt offen.

Äkermanit mit 5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe hat trotz seiner drei verschiedenen Fe-Komponenten einen Wert für das magnetische Moment von etwa 11 (Tab. 8.5.), der über Elektronenpaarbildung verstanden werden muß. Auffallend ist auch seine negative Weiss'sche Konstante und das Vorhandensein eines Magnetisierungsrestes im Feld, was auf leichten Ferromagnetismus hinweisen könnte.

Bei den Melilithen, wo in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt unterschiedliche Positionen besetzt werden, wandert das Fe vermutlich zwischen den Schichten über die Ca-Positionen in die Struktur. Die unterschiedlich großen über Sauerstoff-ecken verbundenen Al-Tetraeder lassen beim Gehlenit Austauschwechselwirkungen mit starken Ladungsverschiebungen zu, wodurch der Einbau des Fe begünstigt wird. Im Äkermanit hingegen, wo nur eine Tetraederposition (Mg-Position) von Fe besetzbar ist, kann nicht so viel Fe eingebaut werden. Je nach Fe-Gehalt können Melilithe hellgelbe bis braune Farbtöne annehmen.

4.2.5. Anorthit

Anorthit, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, gehört zu den Gerüstsilikaten. Al und Si haben tetraedrische Umgebung, während das Ca von sechs oder sieben nahen Sauerstoffen umgeben ist. Die Struktur ist triklin und gehört zur Raumgruppe $P\bar{1}$. Während die Verteilung der Si und Al-Ionen sogar bei hohen Temperaturen im Anorthit geordnet ist, ist die Verteilung der Ca-Ionen in der Struktur ein Maß für deren Unordnung. Für das Ca-Ion kommen zwei gleichwertige Gitterpositionen in Frage. Wenn alle Ca-Ionen in einer Position liegen, so ist der Anorthit vollständig geordnet. Sind die Ca-Ionen jedoch über beide Positionen verstreut, so ist die Struktur ungeordnet. Die Verteilung der Ca-Ionen auf die beiden Positionen ist stark temperaturabhängig (Deer, Howie, Zussman, 1972). Der Gitterplatz für das Me-Kation ist in Größe und Form veränderbar. In der Idealstruktur hat Me sieben nahe Sauerstoffe. In Abhängigkeit von der Natur des eingebauten Kations kann sich die Anzahl der nahen Sauerstoffe jedoch durch Bindungswinkeländerungen der Tetraeder zueinander ändern (Abb. 4.2.5.1. und Abb. 4.2.5.2.).

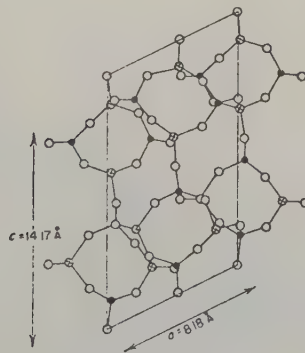


Abb. 4.2.5.1. Die Einheitszelle des Anorthits auf die (010) Fläche projiziert.

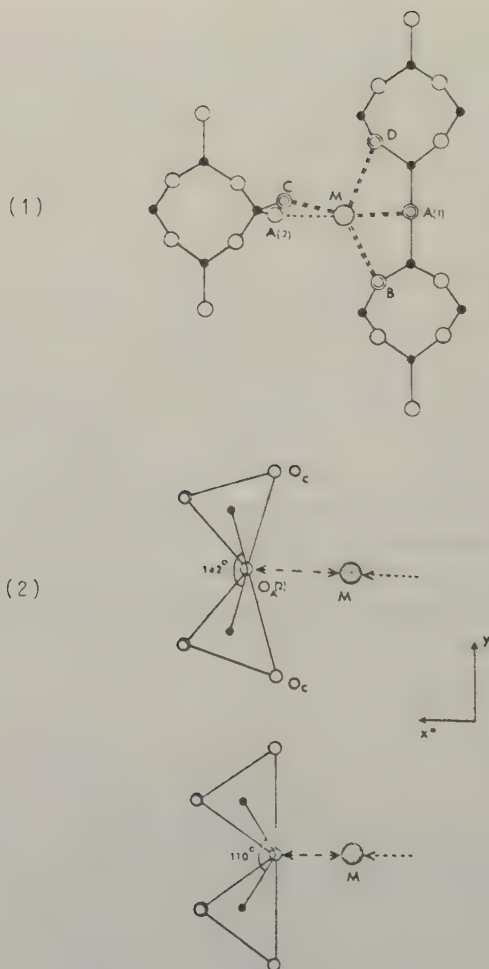


Abb. 4.2.5.2. (1) Die Position des Me-Kations.
 (2) Änderung der Bindungslänge Me - O durch
 Bindungswinkeländerung der Tetraeder
 (nach Megaw, 1974).

Im Röntgendiagramm zeigt Anorthit keine Änderung beim Fe-Einbau, so daß angenommen werden muß, daß wenig Fe in die Struktur eingebaut wird oder sich die Struktur dem Fe-Einbau ohne wesentliche Änderung anpassen kann.

Wie die Mössbauerparameter zeigen, liegt dreiwertiges Fe auf einer oktaedrischen Gitterposition im Anorthit vor ($\delta=0.22$ mm/s; $\Delta E=1.16$ mm/s) (Tab. 4.2.5.). Einige Proben (An5, An10) zeigen darüber hinaus eine zweite Fe^{3+} -Komponente ($\delta=0.32, 0.35$ mm/s; $\Delta E=0.81, 0.75$ mm/s) mit einer größeren Isomerieverschiebung und kleineren Quadrupolaufspaltung. Demnach ist dieser oktaedrische Gitterplatz symmetrischer und die Polarisierung des Fe^{3+} geringer. Bei Besetzung dieses Gitterplatzes mit Fe ist die Menge Fe stets größer als auf der verzerrten Oktaederposition. Da allein Ca^{2+} im Anorthit oktaedrisch koordiniert ist und je nach Ordnungszustand auch in Siebenerumgebung vorliegt, ist seine Substitution durch Fe eindeutig. Ab Anorthit mit 5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe ist nicht einbaufähiges $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in unterschiedlichen Mengen vorhanden. Die Gesamtmenge einbaufähigen Fe's liegt bei 6.9%.

	ISOSHIFT (MM/S)	E-SPLIT (MM/S)	M-SPLIT (MM/S)	GAMMAHALB (MM/S)	AREA (%)
Anorthit 3	0.22	1.16	----	0.38	100.0
Anorthit 5	0.32	0.81	----	0.24	53.1
	0.31	----	5.57	0.21	40.5
	0.21	1.52	----	0.16	6.4
Anorthit 7	0.33	----	6.12	0.20	19.2
	0.21	1.18	----	0.35	80.8
Anorthit 10	0.35	0.75	----	0.24	66.7
	0.34	----	6.04	0.23	31.0
	0.22	1.42	----	0.16	2.3

Tab. 4.2.5. Mössbauerparameter des Anorthits in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt.

Als festes Gerüstsilikat zeigt der Anorthit im Schwingungsspektrum (Abb. 4.2.5.3.) zahlreiche Eigenfrequenzen. Dies ist charakteristisch für Raumnetzstrukturen, wie ebenso die im Vergleich zu den anderen Silikaten deutliche Verschiebung der Banden zu höheren Energien hin (Tab. 8.3.6.). Beim Fe-Einbau verschwindet die bei 980 cm^{-1} liegende auf Si-O zurückführbare Bande auch im Ramanspektrum (Abb. 8.3.6.), während sich die bei 950 cm^{-1} liegende Si-O oder Al-O Bande überhaupt nicht ändert. Die Banden bei 758 und 729 cm^{-1} , vermutlich AlO_4 -Schwingungen, erfahren ebenfalls keinerlei Veränderungen. Erst bei 580 und 572 cm^{-1} findet eine Verschiebung statt. Verlagerungen der Banden im niederenergetischen Bereich können auf Änderungen der Ca-O-Schwingungen zurückgeführt werden. Da sich die AlO_4 -Banden im höherenergetischen Bereich bis auf das Verschwinden der bei 980 cm^{-1} liegenden Bande (was mit der Abgabe von negativer Ladung von O^{2-} in Zusammenhang stehen kann) überhaupt nicht ändern, muß das Fe die Ca-Positionen besetzen und verursacht keine großen Änderungen der Tetraederschwingungen.

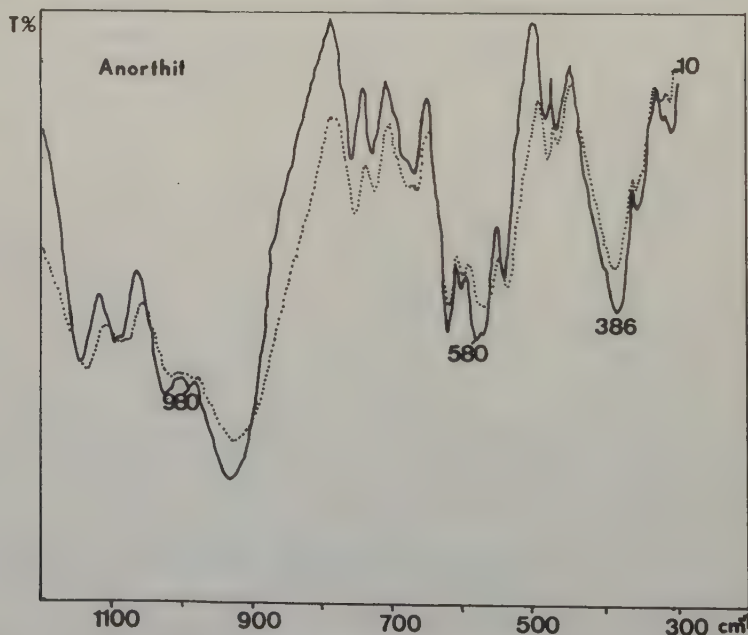


Abb. 4.2.5.3. Infrarotspektrum des Anorthits und des Anorthits mit 10% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe (...).

Die Remissionsspektren zeigen nur wenige Übergangsmöglichkeiten für das Fe-Ion (Abb. 4.2.5.4.). Es kommt ausschließlich Fe^{3+} im high-spin-Zustand vor. Die im niederenergetischen Bereich zwischen 848 und 864 nm liegende Bande ist auf den ${}^6\text{A}_1(\text{t}_2^3\text{e}^2)$ -Zustand zurückführbar, selbst wenn die Lage dieser Bande über einen großen Bereich schwankt. Die bei etwa 448 nm liegende Bande kann allein dem Übergang ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{t}_2^4\text{e})$ zugeordnet werden. Fe^{3+} liegt hier mit dem Spin 1/2 vor.

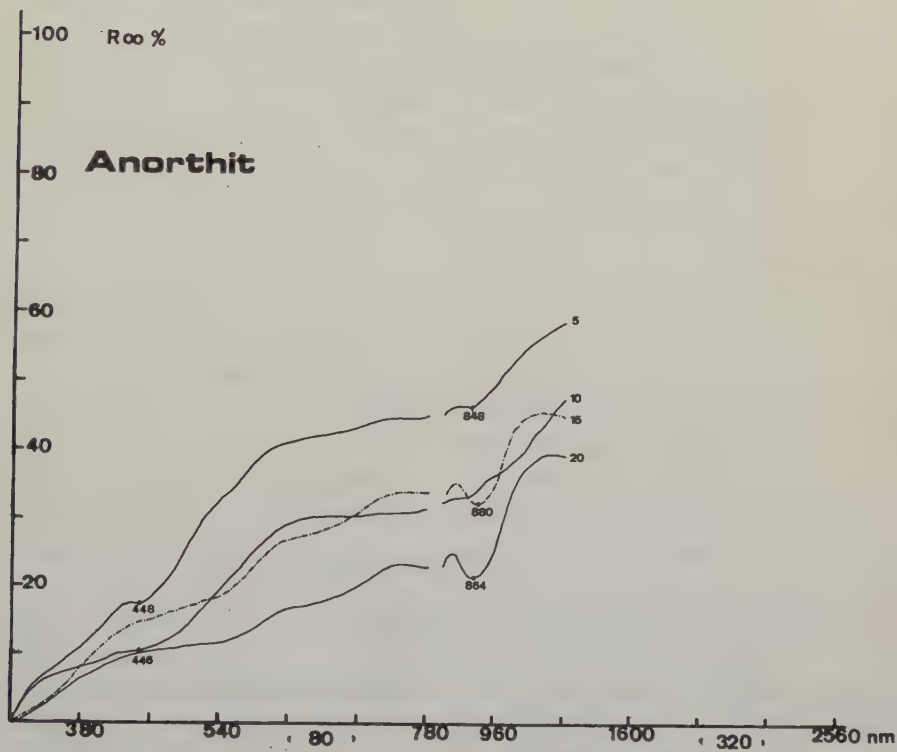


Abb. 4.2.5.4. Remissionsspektren des Anorthits mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

Anorthit mit 7% α - Fe_2O_3 -Zugabe weist entsprechend der beiden Fe^{3+} -Positionen ein mittleres magnetisches Moment von 12.6 auf (Tab. 8.5.). Dies stimmt mit dem theoretischen Wert für Fe^{3+} bei Annahme von ± 0.8 für den Bahnparamagnetismus und keiner Wechselwirkung zwischen den Fe-Komponenten gut überein. Über die Magnetisierungsgerade wird reines paramagnetisches Verhalten bestätigt.

Im Anorthit werden zwar Ca^{2+} -Ionen von Fe^{3+} -Ionen substituiert, jedoch ist die Raumnetzstruktur sehr fest und kann Ladungsungleichgewichte leicht über Änderung von Tetraederwinkeln korrigieren, so daß das wenige eingebaute Fe keine Gitterstörbereiche ausbilden kann. Die Bindung des Fe im Anorthit hat große Ähnlichkeit mit der Bindung des Fe im β -Wollastonit. Dies spiegelt sich auch im Farbton, der als Ocker bezeichnet werden kann, wider.

5. DISKUSSION

5.1. Aussagegrenzen der Untersuchungsmethoden

Die Mehrstoffsysteme darstellenden Keramiken zeigen bei ihrer Untersuchung oft allein die Charakteristika, die durch Überlagerung der einzelnen Phasen entstehen. Die Röntgendiffraktometrie ist die einzige der eingesetzten Methoden, mit der diese Mehrstoffsysteme in ihre einzelnen Phasen zerlegt werden können. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch auch bei der röntgenographischen Phasenbestimmung des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, da seine Peaks in den meisten Fällen von denen der Silikatphasen überlagert sind. So kann mit dieser Methode nicht festgestellt werden, ob und in welchem Maße die Kristallinität des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nach der Reaktion mit den Silikatphasen noch vorhanden ist.

Wenn auch wohl definierbare Strukturänderungen der einzelnen Silikate röntgenographisch nachweisbar sind, so sind Defektstrukturen mit Gitterfehlstellen nicht registrierbar (Schottky, Wagner, 1931), da die Gitterdimension in erster Näherung unbeeinflusst bleibt (Greenwood, 1973). Deshalb ist es röntgenographisch auch nicht möglich, den Einbau der Fe-Ionen in die Silikatstrukturen zu erkennen, wenn hiermit keine größere Änderung der Gitterdimension verbunden ist.

Über die Mössbauerspektroskopie können die einzelnen Fe-Komponenten, insbesondere der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt, quantitativ sehr gut ermittelt werden. Ist die mineralogische Komposition einer Keramik bekannt, so können über Vergleichsmessungen der einzelnen Phasen Zuordnungen getroffen werden. Liegen jedoch auch aus der Literatur keine Vergleichsdaten vor, wie dies für Fe^{3+} in den untersuchten Silikatstrukturen meist der Fall ist, so bereitet die Bestimmung seiner Gitterpositionen Schwierigkeiten.

Hinzu kommt, daß Fe^{3+} infolge seiner kugelsymmetrischen Ladungsverteilung von 5 Elektronen in der 3d-Schale keinen Valenzeffekt besitzt. So ist für Fe^{3+} der sich über die Quadrupolaufspaltung bemerkbar machende Gittereffekt von großer Bedeutung. Folgende Besonderheiten werden beobachtet:

a) oktaedrisch koordiniertes Fe^{3+} , wie es z. B. im Wollastonit angenommen werden muß, kann nur schwer von tetraedrisch koordiniertem Fe^{3+} im Gehlenit und Åkermanit unterschieden werden. Auch sind die im β -Wollastonit aufgrund des hohen magnetischen Moments anzunehmenden unterschiedlichen Ca-Positionen ebenso wie die im Gehlenit vorhandenen unterschiedlichen Al-Tetraeder bei Besetzung mit Fe mössbauer-spektroskopisch nicht zu unterscheiden.

b) wird Fe^{3+} in siebener oder achter Koordination eingebaut, so muß angenommen werden, daß sich das kleine Fe^{3+} -Ion auf dem großen Gitterplatz so stabilisiert, daß es sich mit vier näheren und drei oder vier weiter entfernten Sauerstoffen umgibt. Diese Viererumgebung der näheren Sauerstoffionen zeigt die gleichen Werte der Isomerieverschiebung wie tetraedrisch koordiniertes Fe^{3+} . Daß es sich trotzdem um Fe^{3+} mit höherer Koordination handelt, ist an der Quadrupolaufspaltung erkennbar.

Zur Untersuchung von Keramiken ist die Schwingungsspektroskopie nicht geeignet, da alle Proben allein die charakteristischen Schwingungsbanden der Hauptkomponente Quarz zeigen. Auch bei den Silikatproben kann $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ neben den Banden der Silikatstrukturen nicht identifiziert werden. Im Gegensatz zu den Literaturangaben sind die Silikatspektren oft nicht über getrennte Tetraeder- und Oktaederschwingungen interpretierbar. Durch den Fe-Einbau werden auch die auf Si/Al-O zurückführbaren Schwingungen im höherenergetischen Bereich stark beeinflußt. Die Bindungsstärke des Fe-Ions ist nicht allein auf Faktoren wie Gewicht, Wertigkeit, Elektro-negativität, Bindungsabstand etc. zurückführbar, sondern es zeigen sich je nach Reaktion der defekten Silikatstruk-

turen auf den Fe-Einbau unterschiedliche, für die einzelnen Silikatphasen jedoch charakteristische Änderungen der Schwingungsbanden auch im höherenergetischen Bereich.

Die über die Remissionsspektroskopie erhaltenen Farbbanden überlagern sich bei Gleichfarbigkeit der Mineralphasen einer Keramik und sind dann nicht in die Einzelkomponenten zerlegbar. Bei der Deutung der Banden der einzelnen Silikatphasen sind Vorinformationen aus der Mössbauerspektroskopie über Oxidationsstufe und low- oder high-spin-Zustand des Fe notwendig. Zur genauen Bestimmung der Elektronenzustände müßte die Berechnung der Racah-Parameter für jede Silikatstruktur ausgeführt werden. Die stattdessen angenommenen Racah-Parameter sind sehr kritisch zu betrachten, da sie für Komplexionen in oktaedrischer oder tetraedrischer Koordination berechnet sind. Sind die Ionen jedoch in die verzerrten Koordinationspolyeder der Silikate eingebaut, so kann dies eine Verringerung des Racah-Parameters von etwa 7-40% bedeuten, und es ist fraglich, ob diese Interpretationsmöglichkeit überhaupt für Silikate anwendbar ist (Langer, pers. Mitt.). Die Werte der ermittelten Aufspaltungsenergien Δ liegen von daher viel zu hoch. In Übereinstimmung hiermit kann Δ auch wesentlich vergrößert sein, wenn Elektronendelokalisation infolge eines kovalenten Bindungsanteils vorliegt (Schläfer, Gliemann, 1967), wenn durch den Fe-Einbau eine Gitterkontraktion auftritt (Reinen, 1971, Shannon, 1974), und wenn die Gültigkeit der reinen Konfiguration bei Vorhandensein eines 'Fermi-Loches' durch das Fernbleiben von Elektronen mit gleichem Spin nicht mehr besteht (Jörgensen, 1962). Aus diesen Überlegungen heraus kann auf die viel zu hohen Werte der Aufspaltungsenergie Δ nicht näher eingegangen werden, und es ist nicht möglich, die exakte Aufspaltungsenergie der Fe-Ionen auf den unterschiedlichen Gitterpositionen der Silikatstrukturen anzugeben.

Die Bestimmung des magnetischen Moments der mit Fe dotierten Silikate ist nur möglich, wenn Fe in einer Struktur eine Gitterposition besetzt. Andernfalls setzt sich das resultierende

magnetische Moment aus den einzelnen Momenten der Untergitter zusammen, das bei Austauschwechselwirkung mit paralleler Spinstellung sehr hohe, mit antiparalleler Spinstellung sehr niedrige Werte erreichen kann. Auch nicht bestimmbar ist das magnetische Moment für Strukturen mit sehr hohem Molekulargewicht, da die weiter entfernten Ionen nicht mehr in direktem Bezug zu den Elektronen des Fe stehen, wodurch sich rechnerisch ein viel zu großes magnetisches Moment ergibt.

Die Suszeptibilitätswerte hingegen sind bei Besetzung mehrerer Positionen mit Fe für die Struktur und Austauschwechselwirkung der Fe-Ionen charakteristisch.

5.2. Strukturelle Betrachtung zum Fe-Einbau in die Silikatphasen

Die aufgrund der milden Bildungsbedingungen hergestellten Silikatproben stellen fehlerhaft kristallisierte Stoffe mit Gitterstörungen und einzelnen noch unvollständig ins Gitter eingeordneten Ionen, sogenannte Defektstrukturen dar. Man unterscheidet Punkt- und Liniendefekte. Punktdefekte sind Lücken im kleinsten Konzentrationsbereich (10^{-4} cm^{-1}), unbesetzte Gitterpositionen (Schottky-Defekt), Ionen, die auf für die Kristallstruktur unpassenden oder auf Zwischengitterpositionen liegen (Frenkel-Defekt), oder das Vorhandensein eines höherwertigen Kations und einer Leerstelle. Je nach Bindungsstärke der Ionen zueinander kommen in einer Kristallstruktur defektärmere und defektreichere Gebiete vor, wobei die hohe Konzentration von Punktdefekten bei Aneinanderreihung zu Liniendefekten führen kann.

Bei thermischer Anregung nimmt die Ordnung in einer Kristallstruktur zunächst im allgemeinen ab. In Abhängigkeit von der Natur der Kationen, ihrer Bindungsart und Koordinationspolyeder erfolgt eine Ausdehnung der Gitterpositio-

nen durch thermische Schwingungen, wobei sich größere Koordinationspolyeder stärker dehnen als kleinere.

Abstandsänderungen der Ionen zueinander bewirken Änderungen der Elektronendichte, worüber Verlagerungen von Energieniveaus stattfinden können. Elektronenübergänge kommen vor, wenn zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand keine große Energiedifferenz vorherrscht (Hush, 1968). So kann entsprechend der Koordination und den durch thermischen Einfluß veränderten Bedingungen ein neuer stabiler Zustand durch relative Verlagerung von Orbitalenergiezuständen oder Elektronenübergängen erzeugt werden. Stärkere thermische Anregung, die zur Erniedrigung der Elektronendichte mit geringer Orbitalüberlappung und geringer Energieübertragung führt, entläßt Ionen aus ihrer Bindung. An Stellen geringsten Widerstands können sie dann ohne lokale Strukturänderung im Kristallgitter wandern (Anderson, Wadsley, 1966). Solche zur Diffusion begünstigten Stellen sind zunächst an der Kristalloberfläche, an Gitterplatzlücken und dort, wo unterschiedliche Koordinationspolyeder zusammentreffen und der O-O-Abstand am größten ist. Die Konzentration von Störstellen nimmt in diesen Bereichen bei thermischer Anregung leicht zu, so daß auch Ionen aus der Struktur entfernt oder zugefügt werden können, wodurch eine Überstruktur ausgebildet wird. Der Diffusionsprozeß ist hierbei allein abhängig von der relativen Energie der Ionen zueinander (Abb. 5.2.1.).

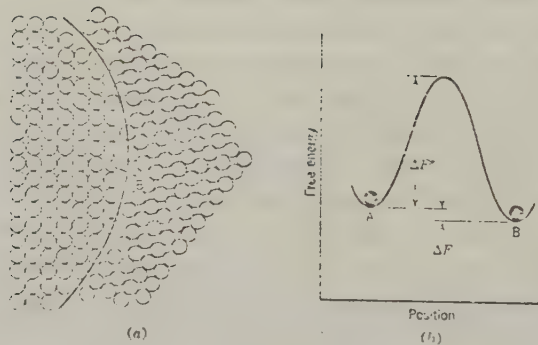


Abb. 5.2.1. (a) Struktur der Grenzfläche und (b) Energieänderung bei Ionendiffusion (nach Kingery, 1960).

Zu niedrige Elektronendichte an einer Defektstelle im Kristall kann bei Möglichkeit zur Diffusion dann z. B. durch den Einbau von Fe kompensiert werden (Hanke, 1965).

Die Möglichkeit der Substitution von Ionen der Silikatstrukturen durch Fe ist primär von deren effektivem Ionenradius und der Symmetrie ihrer Gitterpositionen abhängig. Im allgemeinen werden beim Einbau höhersymmetrische Gitterpositionen bevorzugt (Matsui, Banno, 1970) mit Ausnahme des zweiwertigen Fe, das eher niedersymmetrische Gitterpositionen besetzt (Burns, 1970). Ionenradien stehen in direktem Zusammenhang mit der Oxidationsstufe, Koordinationszahl und Elektronenkonfiguration, wie Tabelle 5.2. für einige bei der Reaktion des Fe mit den Silikaten zu berücksichtigende Ionen zeigt.

Element	Oxidations- stufe	Koordinations- zahl	Elektronenkon- figuration	Ionenra- dius(A)	Quelle
Al	3+	6		0,51	Pauling 1960
Ca	2+	6		1	Shannon, " Prewitt 1960
		7		1.07	"
		8		1.12	"
		9		1.18	"
		10		1.28	"
		12		1.35	"
Fe				1.25*	Dahl, Gill (r _{cov}) Feltham, 1969
	0			1.26	Latshaw, 1971
	2+	4	high spin	0.63	Sh.+Pre 69
		6	low spin	0.61	"
		6	high spin	0.77	"
	3+	4	high spin	0.49	"
		6	low spin	0.55	"
		6	high spin	0.64	"
Mg	2+			0.66	Pauling 1960
O	2-			1.32	"
Si	4+	6		0.42	"

Tab. 5.2. Ionenradien der in den Silikatstrukturen vorhandenen Ionen.

Aus dem Radienverhältnis zweier Ionen können die für ein bestimmtes Kation möglichen stabilen Koordinationspolyeder berechnet werden (Pauling, 1960). Für die Fe-Ionen in einem Polyeder aus Sauerstoffionen kommen hiernach oktaedrische, quadratisch-planare oder tetraedrische (für Fe³⁺) Koordinationen in Frage. Daß Ionenradien empfindlich auf die strukturelle Umgebung der von den Ionen eingenommenen Gitterpositionen reagieren, ist auch auf Änderung der Bindungsverhältnisse zurückzuführen. Die elektrostatische Bindungsstärke (Kationenwertigkeit: Koordinationszahl) und die Elektronegativitätsdifferenzen gehen hierbei als entscheidende Größen für die Ionenradien ein.

Die Möglichkeit, daß auch die großen nicht zentrosymmetrischen Gitterpositionen der locker gebundenen Ca^{2+} -Ionen mit Fe^{3+} in den Silikatstrukturen besetzt werden, ist zunächst mit den strukturellen Betrachtungen zur Gitterposition des Fe-Ions nicht vereinbar. Oxidationsstufe, Ionenradius und Elektronegativitätsdifferenz der beiden Ionen sind zu unterschiedlich. Auch ist die Koordinationszahl der Ca-Position viel zu hoch. Als Erklärung kann allein ein von der Ionenbindung abweichender Bindungscharakter und eine starke Gitterfehlordnung angeführt werden. Die Defektstruktur ist durch Substitution dreier zweiwertiger Kationen durch zwei dreiwertige Kationen und einer Leerstelle zu verstehen. Es bildet sich eine nichtstoichiometrische Phase mit dem Übergang vom geordneten zum ungeordneten Zustand aus. Sind viele Defekt- oder Leerstellen vorhanden, wie dies für den Diopsid und den Gehlenit der Fall sein muß, da diese Strukturen viel Fe ohne Phasenumwandlung einbauen, so kann sich eine Mikrodomäne ausbilden, innerhalb der wieder stoichiometrische Ordnung herrscht (Anderson, Hyde, 1967). Dies entspricht dann dem Übergang von Unordnung zu Ordnung, wie Abb. 5.2.2. zeigt.

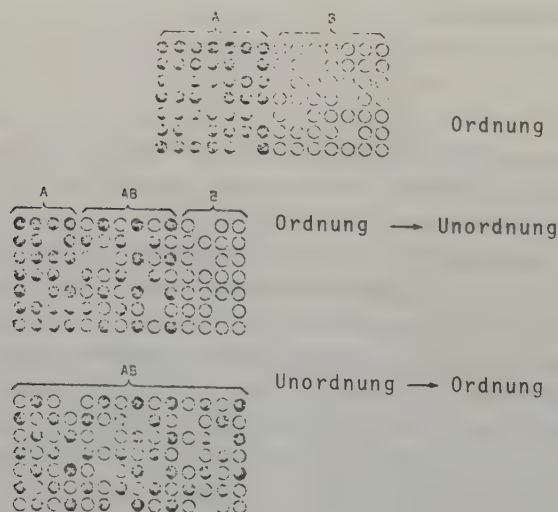


Abb. 5.2.2. Übergänge zwischen Ordnung und Unordnung (Kingery, 1960)

Da ein Kristall eine kontinuierliche Funktion der chemischen Potentiale seiner Komponenten ist, kann es vorkommen, daß die austauschenden Kräfte keiner geordneten Raumaufteilung mehr genügen und sich an den Defektstellen durch Ionenverlagerungen Phasenumordnungsbereiche ausbilden, wie dies beim Wollastonit beobachtet wurde. Der Abstand der Ionen oder die Breite und Dichte der Energieniveaus der Elektronenzustände ist in einer Kristallstruktur auch nur bis zu einem bestimmten Grad variabel.

5.3. Ergebnisse zur Änderung der Silikatstrukturen durch den Fe-Einbau

Die einzelnen Silikatstrukturen reagieren sehr unterschiedlich auf den Fe-Einbau. Diopsid zeigt die Abnahme seiner Kristallinität, beim Wollastonit ist Phasenumwandlung nachweisbar, während bei den übrigen Silikaten röntgenographisch keine Änderung feststellbar ist. Ferner fällt auf, daß zwar die Synthese des Fe-Gehlenits, in dem alle Al^{3+} -Positionen von Fe^{3+} besetzt sein sollten, gelingt, während es nicht möglich ist, auf dem gleichen Wege den Fe-Äkermanit, in dem die Substitution von Mg^{2+} durch Fe^{2+} beabsichtigt war, zu synthetisieren bzw. röntgenographisch zu identifizieren.

Die Erklärung hierfür liefert die Mössbauerspektroskopie, die zeigt, daß entgegen der früher stets angenommenen Theorien das Fe hauptsächlich als Fe^{3+} vorliegt. Die Menge des von den einzelnen Strukturen aufgenommenen Fe und die von ihm besetzten Gitterpositionen sind sehr unterschiedlich (Tab. 5.3.1.). In Abhängigkeit vom Fe-Gehalt finden außerdem kontinuierliche Verschiebungen der Mössbauerdaten statt (Abb. 5.3.1.-2.), wenn auch je nach eingenommener Gitterposition und Stabilisierung des Fe auf diesen Positionen in unterschiedliche Richtungen.

Silikat	% α -Fe ₂ O ₃ - Zugabe	% Fe-Ein- bau (max)	Substitution von $\rightarrow$ durch	Koordina- tionszahl
Diopsid	1-14		Mg ²⁺ Fe ²⁺	6
			Mg ²⁺ Fe ³⁺	6
	ab 2		Ca ²⁺ Fe ³⁺	8
	20	12.8	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ Fe ³⁺	8,6
Wollastonit	20	3.3	Ca ²⁺ Fe ³⁺	6
Mullit	10	2.6	Al ³⁺ Fe ³⁺	6
Gehlenit	5	5	Ca ²⁺ Fe ²⁺	8
			Ca ²⁺ Fe ³⁺	8
			Al ³⁺ Fe ³⁺	4
	10	7.3	Al ³⁺ Fe ³⁺	4
			Ca ²⁺ Fe ³⁺	8
Fe-Gehlenit	26.1	12.4	Al ³⁺ Fe ³⁺	4
			Ca ²⁺ Fe ³⁺	8
Äkermanit	7	6.6	Mg ²⁺ Fe ²⁺	4
			Mg ²⁺ Fe ³⁺	4
			Ca ²⁺ Fe ³⁺	8
Anorthit	10	6.9	Ca ²⁺ Fe ³⁺	6,7

Tab. 5.3.1. Substitution und Koordination des Fe in den Silikatphasen.

So wird mit steigendem Fe-Gehalt die Fe-Komponente auf der Ca-Position des Diopsids zunehmend polarisiert, während die zweite von Fe^{3+} und in geringem Maße von Fe^{2+} eingenommene Mg-Position keine wesentlichen Verschiebungen ihrer Mössbauerwerte erfährt.

Der Wollastonit zeigt für seine einzige Fe-Komponente auf der Ca-Position eine kontinuierliche Zunahme der Isotropie des elektrischen Feldes mit steigendem Fe-Gehalt.

Im Gehlenit wird Fe^{3+} auf den beiden Al-Tetraederpositionen eingebaut, die bei zunehmendem Fe-Gehalt eine isotropere Ladungsverteilung aufweisen, während sich auf der Ca-Position Fe^{2+} und Fe^{3+} mit großer Ladungsverzerrung vorfinden. Bei zunehmendem Fe-Gehalt ist auf dieser Position nur noch Fe^{3+} in einem isotroperen elektrischen Feld aber mit zunehmender Elektronendelokalisation feststellbar.

Im Äkermanit hingegen findet sich wenig Fe^{2+} und Fe^{3+} auf der einzigen Mg-Tetraederposition. Mit zunehmendem Fe-Gehalt wird die Ladungsverteilung der Fe^{2+} -Komponente verzerrter, die Elektronendelokalisation nimmt zu. Auch Fe^{3+} wird auf dieser Position mit zunehmendem Fe-Gehalt stärker polarisiert und findet sich in größerem Maße auf der stark verzerrten Ca-Position. Im Gegensatz zum Gehlenit wird das elektrische Feld dieser Position mit steigendem Fe-Einbau anisotroper.

Für Mullit und Anorthit sind keine Tendenzen in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt feststellbar.

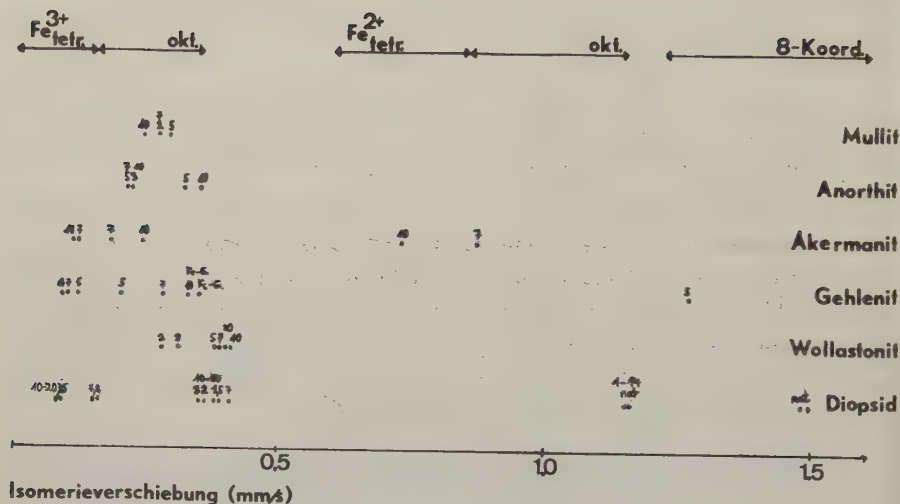


Abb. 5.3.1. Isomerieverschiebung der Silikatphasen in Abhängigkeit von der Menge zugegebenen $\alpha-Fe_2O_3$.

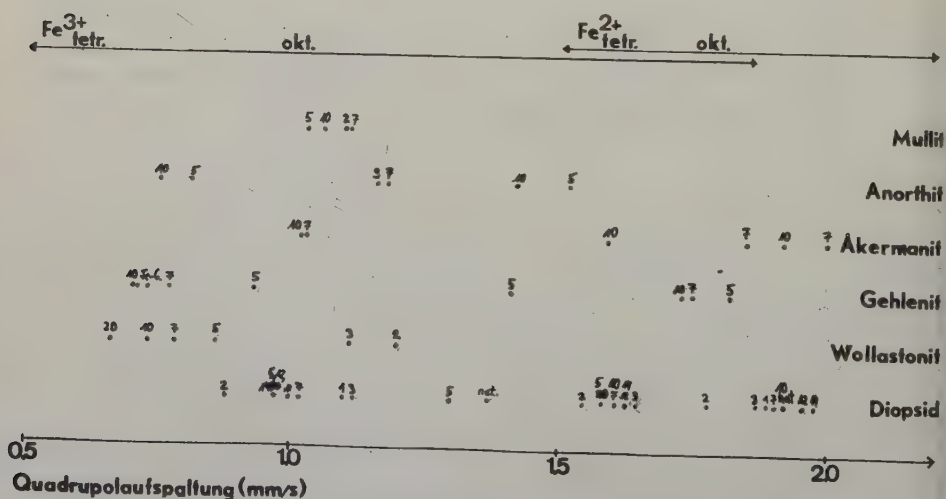


Abb. 5.3.2. Quadrupolaufspaltung der Silikatphasen in Abhängigkeit von der Menge zugegebenen $\alpha-Fe_2O_3$.

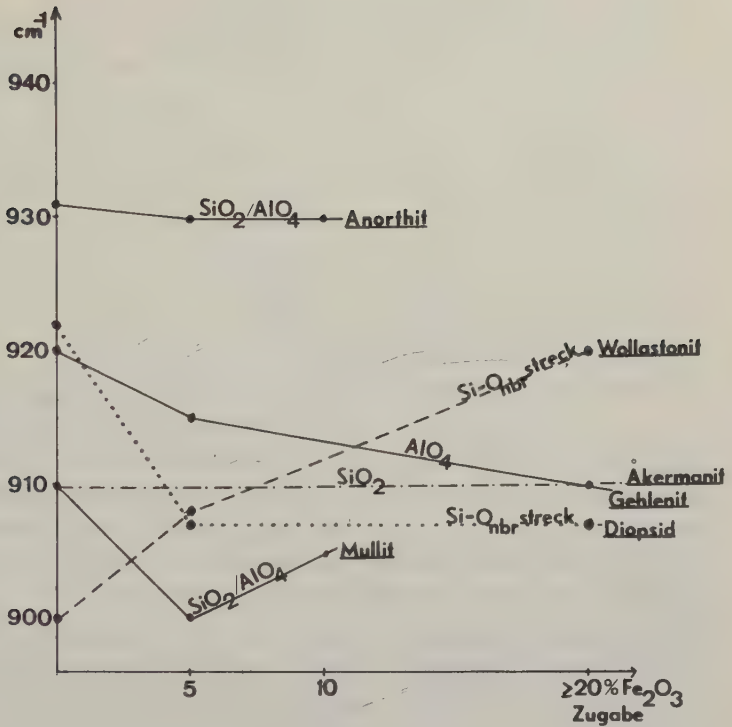


Abb. 5.3.3. Die Änderungen einiger charakteristischer Schwingungsbanden der Silikate in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration.

Die Menge des in die einzelnen Silikatstrukturen eingebauten Fe und sein unterschiedliches Verhalten auf den verschiedenen Gitterpositionen sind zunächst über die strukturell bedingten Möglichkeiten zum Ionenaustausch über Gitterfehlordnungen nach Kapitel 5.2. zu erklären.

Bei Betrachtung der Oxidationsstufen des Fremdkations (Fe) und der zur Substitution angebotenen Gitterionen sowie deren Koordinationszahl zeigt sich, daß Al³⁺ in oktaedrischer und

tetraedrischer Koordination ausschließlich von Fe^{3+} substituiert wird. Ca^{2+} wird hauptsächlich von Fe^{3+} substituiert, wenn sich auch im Gehlenit, wo neben den Ca- nur Al-Positionen substituierbar sind, wenig Fe^{2+} auf dieser von 8 Sauerstoffen umgebenen Position identifizieren läßt. Die Mg^{2+} -Position nimmt oktaedrisch sowie tetraedrisch koordiniert ebenfalls Fe^{2+} und Fe^{3+} auf. Liegen in einer Struktur jedoch Ca- neben Mg-Positionen zur Substitution durch Fe zur Verfügung wie im Diopsid und Äkermanit, so ist das wenig vorhandene Fe^{2+} stets auf der Mg-Position und Fe^{3+} auf der Ca-Position zu plazieren, selbst wenn die Ionenradien eher die umgekehrte Besetzung vermuten ließen. Diese Stabilisierung kann über die leichtere Ausbildung von Gitterdefekten und die hiermit verbundene Ladungsverschiebung im Sauerstoffpolyeder der Ca-Position verstanden werden, die sogar den Nachweis für Fe^{2+} ermöglicht (Erläuterung siehe Kapitel 5.5.). Durch thermische Dissoziation beim Tempern des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kann das Vorhandensein von Fe^{2+} nicht erklärt werden, da in allen übrigen Proben dieses nicht nachweisbar ist.

Die strukturelle Möglichkeit, die beim Fe-Einbau hervorgerufenen Gitterstörungen zu korrigieren, zeigen die Änderungen einiger Schwingungsbanden der Silikate genauer (Abb.5.3.3.)

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie nimmt die Bindungsstärke und Kristallinität im Diopsid mit zunehmendem Fe-Einbau ab. Betroffen sind fast alle Banden, vor allem die Si-O_{nbr} Streckschwingung. Dies ist darüber zu erklären, daß sich die Ladung des O_{nbr} zum Fe hin bewegt, was zur Kontraktion der $[\text{SiO}_4]$ -Ketten führt.

Im Gegensatz hierzu nimmt beim Wollastonit nach der Umwandlung in die symmetrischere Modifikation die Bindungsstärke zu. Über den kovalenten Bindungsanteil wird Ladung vom Fe zum O-Ion verlagert, was die Streckung der $[\text{SiO}_4]$ -Ketten bewirkt. Die Si-O_{nbr} Beugeschwingung bei 649 cm^{-1} wird jedoch auch energieärmer, so daß eine starke Polarisierung des Fe-Ions senkrecht zur Kettenrichtung angenommen werden muß.

Die sehr gestörte Kristallstruktur des Mullits läßt durch den Fe-Einbau keine wesentlichen Änderungen erkennen. Daß die bei 910 cm^{-1} liegende Bande eine Ab- und Zunahme der Energie zeigt, mag an der Ablesungenauigkeit der sehr breiten Banden liegen.

Bei den Melilithen werden unterschiedliche Änderungen der Schwingungen festgestellt. Beim Gehlenit kann ein struktureller Abbau bei zunehmendem Fe-Einbau über die Bandenverbreiterung angenommen werden. Auch die Abnahme der Schwingungsenergie (Abb. 5.3.3.) deutet darauf hin. Beim Äkermanit hingegen ändern sich die Energien der Schwingungen nicht erheblich, sondern die Schwingungsarten, was sich z. B. im Verschwinden von Banden im IR- und Neuauftauchen im Raman-spektrum bemerkbar macht.

Eine Erklärung hierfür kann allein in der beim Fe-Einbau entstehenden andersartigen Defektstruktur der sonst demselben Strukturtyp zugeordneten Silikate gefunden werden. Die Substitution von Ionen andersartiger Oxidationsstufen (Al^{3+} im Gehlenit, Mg^{2+} im Äkermanit) sowie die Anzahl der substituierbaren Tetraeder, die im Gehlenit doppelt so groß ist wie im Äkermanit, spielt für die unterschiedliche Ausbildung des Ladungsgleichgewichts zwischen den einzelnen Koordinationspolyedern der beiden Silikate eine große Rolle. Dieses findet, worauf auch die Mössbauerergebnisse hinweisen, im Gehlenit eher durch Verschiebung der O^{2-} -Ladungen in den Tetraederschichten statt, während es im Äkermanit senkrecht hierzu über die zwischen den Schichten liegenden Ca-Positionen postuliert werden muß, wodurch sich der Charakter der Schwingungen im Äkermanit ändert.

Die sehr feste Struktur des Anorthits läßt keine wesentlichen Änderungen in seinen Schwingungsbanden beim Fe-Einbau zu.

Die Möglichkeit der Besetzung der Energiezustände des Fe in Abhängigkeit von der strukturellen Umgebung sind über die Remissionsspektroskopie ermittelt. Die gelben Farbbanden der

einzelnen Silikate stellen hierbei allgemein Elektronenüberführungsbanden dar. Ermöglicht die Struktur keine erheblichen Fehlordnungsbereiche wie die des Wollastonits, Mullits und Anorthits, so können nur wenig Elektronenzustände des in geringer Menge eingebauten Fe besetzt werden. Erlaubt die Struktur jedoch stärkere energetische Verlagerungen und hohe Gitterschwingungen wie im Diopsid, Gehlenit und Äkermanit, so ist der Fe-Einbau begünstigt, und es werden mehrere unterschiedliche Energieterme des Fe besetzt. Bei hinreichend hoher Fe-Konzentration wird dann auch die Magnetisierung dieser Silikatstrukturen hervorgerufen.

5.4. Theoretische Vorstellungen zur Bindung des Fe in den Silikatphasen

Die Überlegungen zur Position des Fe in den Silikatstrukturen (Kapitel 5.2.) sind zunächst unter koordinationschemischen Gesichtspunkten angeführt. Es zeigt sich jedoch, daß das gelbfärbende Fe-Ion alle möglichen Koordinationspolyeder einnehmen kann (Kapitel 5.3.). Die eher für Komplexe als für die ein Kontinuum aller möglichen Koordinationspolyeder darstellenden Kristallstrukturen herangezogene Theorie kann von daher keine Erklärung zur Ursache der Gelbfärbung liefern. Ebenso wenig ist die auf Ionenkristalle anwendbare Kristallfeldtheorie für die Problematik des nicht ausschließlich ionisch gebundenen gelbfärbenden Fe-Ions geeignet.

Ist nicht allein die Koordinationszahl für die Aufspaltung der Elektronenzustände des Fe verantwortlich zu machen, so muß die Wechselwirkung des Fe zu der näheren Umgebung seiner unterschiedlichen Koordinationssphären mit berücksichtigt werden. Dies führt zu der Ligandenfeldtheorie, in der die Elektronenzustände durch die zur Bindung führenden Anteile sowohl des Fe als auch der Liganden erklärt sind.

Hieraus leitet sich unmittelbar das Molekülorbitalmodell ab, in dem durch Überlappen der Ladungsverteilungen die Lokalisierung von Elektronen zwischen den Ionen erfolgt. Kovalente Bindungsanteile sind dann postulierbar, wenn sich Elektronen mit antiparallelem Spin über Spinpaarung stabilisieren.

Diese können für das Fe im α -Wollastonit und für das tetraedrisch koordinierte Fe im Gehlenit und Akermanit über niederenergetische Elektronenzustände postuliert werden. Die bei kovalenter Bindung erfolgende über die verstärkte Wechselwirkung zwischen Fe und O zu verstehende Ladungsverschiebung am Fe-Ion ruft Ionenradienvergrößerung oder Ausdehnung seiner Orbitale hervor (Orgel, 1960, Ferguson, 1970). Hiermit könnte die Stabilisierung des Fe auf den für seinen Ionenradius unpassenden Gitterpositionen erklärt werden.

Da die übrigen Silikate jedoch keine kovalenten Bindungsanteile aufweisen und auch die im höherenergetischen Bereich liegenden gelben Farbbanden hieran nicht beteiligt sind, reicht diese Erklärung für die die Gelbfarbigkeit verursachende Bindung nicht aus.

Durch die Besetzung höherenergetischer Zustände ist allgemeine eine weitere Möglichkeit zur Ionenradienvergrößerung gegeben, da hiermit ebenfalls Ladungsverschiebung und eine stärkere Wechselwirkung zwischen Fe und O verbunden sind (Allen, 1972).

Verstanden werden kann eine solche Besetzung über die Ausbildung eines Elektron-Loch-Paares. Hierzu befähigt sind Ionen mit hoher Elektronegativität und einem leicht polarisierbaren Elektron oder Loch, über das Spinpaarung mit den O^{2-} -Orbitalen eingegangen werden kann. Unter einem Loch (Defektelektron) ist hierbei ein unbesetzter Quantenzustand zu verstehen, der dann entsteht, wenn ein Ion leicht (bei Erniedrigung der kinetischen Energie seines Valenzelektrons) ein Elektron abgeben kann. Rein formalistisch betrachtet kann Fe^{3+} auch immer als Fe^{2+} mit einem Defektelektron betrachtet

werden. Die Elektron-Loch-Paarbildung wird durch Überlappung von 3d Orbitalen des Fe-Ions mit 2p Orbitalen des O-Ions erklärt (Kuper, Whitfeld, 1963; Kittel, 1973). Eastman und Freeouf, 1975 sprechen von einem Hybridmodell durch Metall-Ligand-Elektronenaustausch, der an innere Elektronenübergänge gekoppelt ist. Diese Elektronendipole sind bei zunehmender Polarisation auch leicht zu Elektronenübergängen fähig (Amthauer, 1982).

Ist dann die Beweglichkeit des nicht mehr für die Bindung beanspruchten Überschußelektrons oder Lochs bei hoher Fe-Konzentration entlang bestimmter kristallographisch ausgeprägter Richtungen gegeben, so ist die Molekülorbitalbetrachtung nicht mehr angebracht. Die periodische Abfolge der Ionenpotentiale in der Silikatstruktur kann als Kontinuum betrachtet werden, wobei die Überlappung der Orbitale zu Potentialbereichen bestimmter Energien führt, entlang derer die Elektronen oder Löcher locker gebunden lokalisiert sind oder gegebenenfalls auch wandern können. Solche von den Valenzelektronen durch eine verbotene Zone abgegrenzten Bereiche werden bei Halbleitern als Leitfähigkeitsband in Gegenüberstellung zum Valenzband bezeichnet. Diese Betrachtungsweise liegt dem Bändermodell zugrunde.

Slichter und Drickamer, 1972 weisen darauf hin, daß beim Übergang von einem niedrigen zu einem höheren Spinzustand im Fe-Ion eine hohe Rückkopplung von Metall $d\pi$ Elektronen zu den Ligandenorbitalen im Bereich optischer Übergänge zwischen 2 und 4 eV stattfindet. Die gelben Farbbanden der Silikate, die zur Absorption bei 440-480 nm führen, liegen in einem Energiebereich zwischen 3.1 und 2.75 eV. Zwischen 2.75 und 1.8 eV besteht eine Energielücke, die erst wieder durch die Besetzungsniveaus dicht über dem Wertigkeitsband etwa ab 840 nm (1.8 eV) aufgehoben wird (Abb. 5.4.).

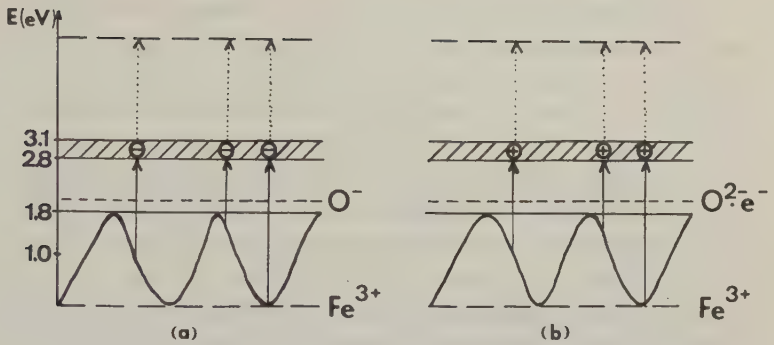


Abb. 5.4. Die die gelben Farbbanden verursachende Elektronen-/Lochanordnung nach dem Bändermodell
Nach Kapitel 5.5. entspricht (a) der Farbreaktion (1) und (b) der Farbreaktion (2)

Liegen nach Dodd und Ribbe, 1978 in der Nähe der Oberfläche des Valenzbands (etwa 1 eV über ihm) 3d-Orbitale des Metalls vor, so können dort zugleich die nichtbindenden 2p-Orbitale des Sauerstoffs lokalisiert sein. Dies entspricht der Besetzung des höchsten Energieniveaus zum Elektron-Loch-Paar (Exciton), das wenig unter dem Leitfähigkeitsband liegt. Die zur Absorption bei 440-480 nm führenden Elektronenzustände könnten solche Excitonenniveaus darstellen, da auch bei der Besetzung des etwa 1 eV über dem Valenzband liegenden Zustands allgemein eine Verkleinerung der Energielücke um 1-2 eV (Mott, 1964) erfolgt.

Darüber hinaus nimmt bei Energien, die höher als 2 eV liegen, die Zustandsdichte für Fe-Ionen zu (Beck, 1963), so daß hier eine leichte Spin- oder Besetzungsänderung für das sich in diesem Energiebereich befindende Elektron möglich ist. Hierdurch kann seine Orbitalfunktion auch mit veränderter

magnetischer Wechselwirkung zwischen Metall und Liganden der Umgebung angepaßt werden. Zustandsdichten von in Kristallstrukturen eingebauten Ionen sind auch von den strukturellen Gegebenheiten extrem abhängig. So kann erwartet werden, daß bei großer Überlappungsmöglichkeit von Orbitalfunktionen, wie sie in Zwischenschichten vorkommt, die Zustandsdichte sehr hohe Werte annehmen kann. In Kettenstrukturen z. B. wird dies durch p-Orbitalüberlappung erreicht (Adams, 1974). In Übereinstimmung hiermit können sowohl beim Diopsid als auch beim Gehlenit und Äkermanit mehrere unterschiedliche Terme im gleichen Energiebereich besetzt werden, wobei nicht nur T_2 -Terme (d-Orbitale) wie bei den übrigen Silikaten, sondern auch T_1 -Terme (p-Orbitale) in Frage kommen.

Bei hoher Konzentration von Fe-Ionen können in diesen Strukturen die Elektronen oder Löcher der höherenergetischen Besetzungszustände eine verstärkte über O^{2-} -Ionen durch Superaustausch zu erklärende Wechselwirkung zu den Fe-Positionen der nächsten Umgebung eingehen. Da diese Ladungsträger auch nicht mehr zur Bindung benötigt werden, können sie entlang bestimmter über das Bändermodell zu verstehender Gitterpotentiale ihre Spins ausrichten. Bei Kopplung bewirken sie so die magnetischen Eigenschaften dieser Silikatstrukturen.

5.5. Charakteristik der Gelbfarbigkeit

Die Ursache der gelben Farbe beim Fe-Einbau in die Silikate ist in einer verstärkten Fe-O-Wechselwirkung (Kapitel 5.3.) zu sehen, die durch Elektron-Loch-Paarbildung gedeutet werden kann (Kapitel 5.4.).

Es bleibt zu verstehen, wie die Silikatstrukturen generell eine solche Farbbildung ermöglichen und warum hierbei die

unterschiedlichen Substitutionen durch Fe keine entscheidende Rolle spielen.

Hierzu muß betont werden, daß das in die Silikatstrukturen eingebaute Fremdkation (Fe) von seiner Natur her sehr andersartig ist als die Kationen, deren Gitterpositionen es einnimmt. Vor allem das dreiwertige Fe hat als kleines hochgeladenes Kation in den defekten Silikatstrukturen eine große polarisierende Wirkung auf seine Sauerstoffumgebung, wie auch die Untersuchungsergebnisse zeigen. Die rein formalistische Betrachtung zur Defektstruktur, wie sie bei nichtstoichiometrischer Substitution in Ionenkristallen über Leerstellen vorgenommen wird (Kapitel 5.2.), kann daher allein nicht maßgebend sein. Änderungen müssen dann auch von seiten der die Kationenlücken und Fe-Positionen begrenzenden $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder berücksichtigt werden.

Grundsätzlich können sich die Si-O Abstände und die Winkel der Tetraeder zueinander durch Änderung ihres Bindungscharakters zu dem nächsten Kation verschieben (Brown, Gibbs, Ribbe, 1969; Gibbs, Hamil, Louisnathan, 1972). Nicht ausgeglichene Ladungsverteilung in einem Silikat führt zu effektivem Ladungsausgleich über Verzerrungen, wodurch eine Verschiebung der Potentiale (Vergrößerung oder Verkleinerung) zwischen Kation und Anion über Bindungsabstandsänderung hervorgerufen wird. So kann die effektive Oxidationsstufe der einzelnen Sauerstoffionen in einem Silikat zwischen 1.67 und 2.33 schwanken (Baur, 1970). Abbildung 5.5.1. zeigt die Abhängigkeit der Bindungslänge von der Oxidationsstufe des Sauerstoffs für $\text{Si}^{4+}\text{-O}$ in tetraedrischer Umgebung, für $\text{Ca}^{2+}\text{-O}$ in Achterkonfiguration und für $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ in oktaedrischer Umgebung.

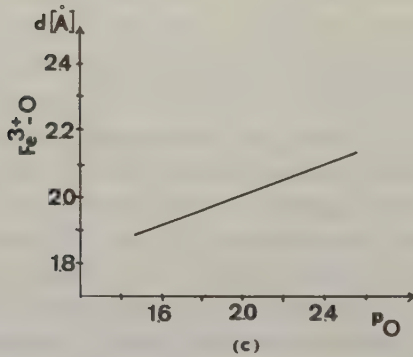
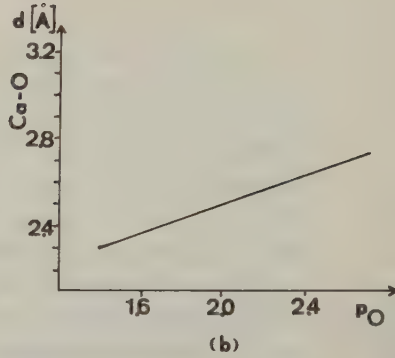
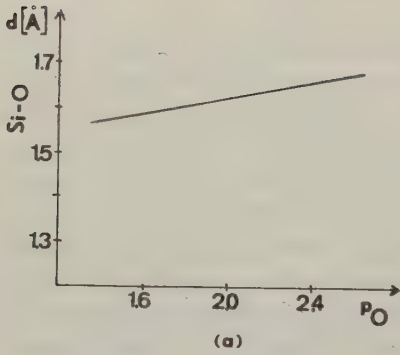
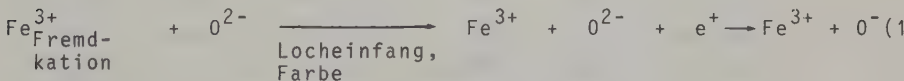


Abb. 5.5.1. Oxidationsstufe des Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Bindungslänge: (a) Si-O in 4er-Koordination, (b) Ca-O in 8er-Koordination, (c) Fe^{3+} -O in 6er-Koordination (nach Baur, 1970).

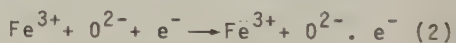
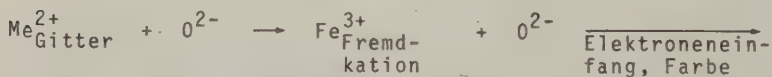
Ein Ladungsausgleich über Bindungsabstandsänderung kann vor allem deshalb stattfinden, weil die Sauerstoffe des das Kation umgebenden Koordinationspolyeders in einer Silikatstruktur nicht als gleichwertig betrachtet werden können. So wird zwischen kleinen hochpolarisierten brückenbildenden,

die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder verbindenden O_{br} , und großen leichter polarisierbaren nicht brückenbildenden Sauerstoffionen O_{nbr} unterschieden. O_{br} zeigt kovalenteren Bindungscharakter, während die Bindung des O_{nbr} zum Si-Tetraeder kovalenter, und zum oktaedrisch koordinierten Element eher ionischer ist. Da O_{nbr} eine größere Ladung besitzt als O_{br} , reagiert es empfindlicher auf Gitterstörungen. Dies macht sich auch an den unterschiedlichen Bindungslängen bemerkbar, die im Diopsid zum Beispiel für $\text{Si-O}_{\text{br}} = 1.67 \text{ \AA}$ und $\text{Si-O}_{\text{nbr}} = 1.59 \text{ \AA}$ betragen (Cruickshank, 1961). Beim Einbau eines elektronegativeren Kations (Fe) wird der Abstand Si-O_{nbr} vergrößert, da sich der π -Bindungsanteil etwas zugunsten der Bildung einer teilweise kovalenten Bindung verliert und die Si-O Bindungen untereinander ähnlicher werden (Brown, Gibbs, Ribbe, 1969). So kann über Ladungsverlagerung in O_{nbr} leicht ein elektrostatisches Ungleichgewicht kompensiert werden (Bates, 1962).

Die durch Bindungsabstandsänderung hervorgerufene Verzerrung der Ladungsdichte in den Koordinationspolyedern des Fe ruft je nach Polarisierbarkeit der strukturellen Gegebenheiten Verlagerungen von Elektronen hervor. So wird durch Fe^{3+} , wenn es sich nach der Substitution in einem zu großen Koordinationspolyeder vorfindet, in dem es sich leicht aus dem Zentrum bewegen kann, die Reduzierung der effektiven Ladung des Sauerstoffs begünstigt (Adams, 1974). Der gleiche Effekt muß auch bei Substitution eines dreiwertigen Kations (z. B. Al^{3+}) in einem kleinen Koordinationspolyeder (nach Abb. 5.5.1.) angenommen werden. Dies führt zu einer Farbreaktion, die folgendermaßen beschrieben werden kann:



Die über heterovalente Substitution hervorgerufenen Defektstrukturen tragen bei Ersatz eines zweiwertigen (z. B. Ca^{2+}) durch ein dreiwertiges Kation zur Erhöhung der effektiven Ladung des Sauerstoffs bei, was nach Abb. 5.5.1. bei zu großem Bindungsabstand zwischen Fe und O der Fall ist und zu folgender Farbreaktion führt:

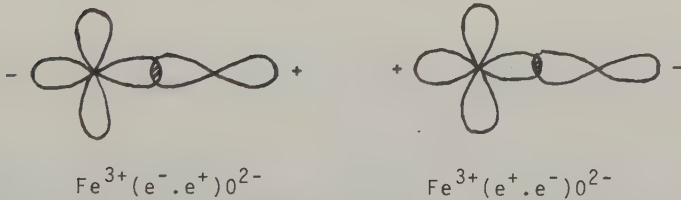


Das polarisierbare Sauerstoffion kann demnach sowohl ein Loch als auch ein Elektron einfangen. Wird ein Loch eingefangen (Farbreaktion (1)), so sind die Bindungsortbitale zwischen Fe und O vom Sauerstoff mit einem Elektron im bindenden oder nichtbindenden Zustand. Wird vom Sauerstoffion ein Elektron eingefangen (Farbreaktion (2)), so erscheint dieses ungepaarte Elektron zumeist im Orbital des Fe und führt zu seiner formalen Ladung Fe^{2+} . Das Molekülorbital besteht dann hauptsächlich aus den Orbitalen des Fe mit einem Elektron im antibindenden Zustand (Marfunin, 1979).

Die Sauerstoffumgebung des Fe spielt so eine entscheidende Rolle für die Besetzung von Orbitalfunktionen mit Elektronen und somit für dessen Bindungscharakter (siehe auch Slaughter, 1966). Auch Pauling, 1960 macht auf die Fähigkeit des Fe aufmerksam, nichtbindende Elektronen abzugeben oder ein Elektron in die unvollständige nichtbindende Unterschale aufzunehmen, ohne seine metallische Oxidationsstufe zu ändern, was mit Slater, 1964 so zu verstehen ist, daß in Kristallen häufig Ionenradienänderungen ohne Ladungsübertragung dadurch stattfinden können, daß sich die Elektronen der Ionen durch Änderung ihrer Orbitalform zur Gleichgewichtsentfernung bewegen. Daß sich das Fe bei hoher Zustands-

dichte der Umgebung anpassen kann, ist in Kapitel 5.4. für die höherenergetischen, die Gelbfarbigkeit verursachenden Elektronenzustände erwähnt. Dies bedeutet jedoch nichts anderes, als daß das Fe-Ion bei Überschuß von positiver Ladung als Lochzentrum und bei Überschuß von negativer Ladung als Elektronenzentrum betrachtet werden kann.

Der Nachweis von wenig Fe^{2+} im synthetischen Diopsid, Gehlenit und Äkermanit kann so über Ladungsverschiebung nach Farbreaktion (2) verstanden werden, da das Fe hier unter anderem auf den viel zu großen Ca-Positionen vorliegt. Auch läßt sich z. B. erklären, daß in gelbfarbenem Diopsid sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} bei genau 452 nm absorbieren (Tab. 8.4.). Von daher spielen sowohl Oxidationsstufe als auch Koordinationszahl keine entscheidende Rolle bei der Ausbildung des aus einem Elektron-Loch-Paar bestehenden Molekülorbitals. Sie bewirken allein, welches Ion als Elektronen und welches als Lochzentrum anzusehen ist, was für das Molekülorbital belanglos ist (Abb. 5.5.2.).



Bei zu kleinem Bindungsabstand bewirkt die Elektron-Loch-Paar Bindung die Reduzierung der Ladung des O^{2-} mit e^- im nicht bindenden Zustand des O.
Farbreaktion (1).

Bei zu großem Bindungsabstand bewirkt die Elektron-Loch-Paar Bindung das Oxidieren des O^{2-} mit e^- im antibindenden Zustand des Fe.
Farbreaktion (2).

Abb. 5.5.2.

Die chemische Deutung für die Gelbfarbigkeit von Keramiken ist von daher allein durch die Ausbildung dieses Molekülorbitals beim Einbau von Fe in die Silikatstrukturen gegeben. Dem zugrunde liegt die Möglichkeit der Ladungsverschiebung zwischen Fe und O, wobei die Ladungsträger bei geringer Überlappung ihrer Orbitalfunktionen zwischen Fe und O lokalisiert bleiben.

Sieht man die Ursache der Gelbfarbigkeit in den aus positiven Leerstellen zu verstehenden Defektstrukturen (nach Kapitel 5.2.), so könnte sie physikalisch betrachtet als durch positive Leerstellen hervorgerufene Farbzentren gedeutet werden. Das Defektelektron solcher Farbzentren bleibt nicht in einer positiven Leerstelle gefangen, sondern wird durch ein Paar negativer Ionen eingefangen, so daß diese Art Farbzentrum eher einem ionisierten negativen Molekül ähnelt (Kittel, 1983).

5.6. Schlußfolgerung für Keramikscherben

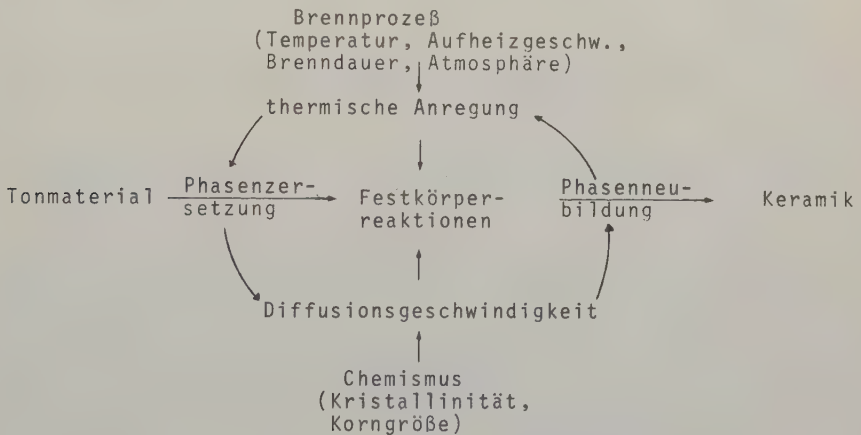
Die rote Farbe von Keramiken ist durch den Gehalt an Hämatit begründet. In gelbfarbenen Keramiken liegt das Fe-Ion polarisiert gebunden vor.

Die strukturelle Umgebung, die dies ermöglicht, ist bei niedrig gebranntem Material z. B. durch die als Schichtsilikate klassifizierten Tonminerale gegeben. Der Bindungsabstand zwischen den Schichten ist größer als der innerhalb der Schichten, wodurch das zwischen den Schichten liegende Fe unterschiedliche Bindungslängen zu seinen nächsten Nachbarn hat.

Beim Brennen von Keramiken wird ein kritischer Reaktionsbereich für den Farbumschlag dann beobachtet, wenn die thermische Anregung des Tonmaterials so weit fortgeschritten ist,

daß der strukturelle Abbau der Tonminerale weitgehend beendet ist und das in ihnen gebundene Fe sich in neuen Strukturen stabilisiert. Entscheidend für die hiermit verbundene Farbigeit ist die Reaktionsgeschwindigkeit für die thermische Zersetzung des Ausgangsmaterials und die Silikate Neubildungen. Diese ist primär vom Chemismus abhängig. Entscheidende Rollen spielen ferner Mineralstruktur, Kristallinität und Korngröße der Rohmaterialien. Locker gebundene Ionen (wie z. B. Ca^{2+}), schlechte Kristallinität und kleine Korngrößen beschleunigen die Reaktion und lassen dann den Einbau des Fe auf 'unpassenden' Gitterpositionen der Silikate unter Gelbfärbung zu. Bei geringerer Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie in kalkarmem Material gegeben ist, stabilisiert sich das Fe beim Tempern stets in der rotfärbenden Hämatitphase.

Über die Höhe der Brenntemperatur lassen sich die Festkörperreaktionen auf die unterschiedlichen materiellen Voraussetzungen einstellen. Hierbei ist zu beachten, daß sowohl Aufheizgeschwindigkeit als auch Brenndauer als Faktoren für den Reaktionsablauf eingehen. Folgendes Schema zeigt die die Farbbildung beeinflussenden Größen:



Entsprechend der sich in gebrannter Keramik vorfindenden Anteile von Mineralneubildungen, die unterschiedlich viel Fe in ihre Strukturen einbauen, kann in Abhängigkeit von deren Aufnahmekapazität neben dem Rot der Hämatitphase eine Vielzahl von gelben Farbtönen gebildet werden.

Es zeigt sich, daß vor allem gerichtete Strukturen mit gruppenbildenden locker gebundenen Kationen (Ca) zwischen den $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern (z. B. Diopsid, Gehlenit) viel Fe über Diffusion an Liniendefekten einbauen können. Das in diesen Strukturen stark polarisiert gebundene Fe färbt in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt die Keramiken hellgelb bis dunkelbraun.

6. ZUSAMMENFASSUNG

- 1.) Das für die Farbgebung oxidierend gebrannter Tonkeramik verantwortliche Fe stabilisiert sich beim Tempern kalkarmen Materials unter Rotfärbung in der Hämatitphase, während es in kalkhaltigem Material unter Gelbfärbung in die Silikatphasen eingebaut wird.
- 2.) Die verschiedenen gelben Farbtöne sind darauf zurückzuführen, daß die einzelnen Silikate ihrer Struktur entsprechend mehr oder weniger gut Gitterstörbereiche ausbilden können, über die der Fe-Einbau in unterschiedlicher Menge ermöglicht wird.
- 3.) Die Ursache der Gelbfarbigkeit ist in den durch positive Leerstellen gekennzeichneten defekten Silikatstrukturen zu sehen, die den Einbau vor allem von Fe^{3+} auf den verschiedensten Gitterpositionen ermöglichen, was die Ausbildung von Elektron-Loch-Molekülorbitalen zwischen Fe und O bewirkt.
- 4.) Als Erklärung des Gelbs sind positive Farbzentren sowie die hiermit verbundene Molekülorbitalbildung, die bei hoher Fe-Konzentration auch als Bandübergang betrachtet werden kann, anzunehmen.
- 5.) Diese Deutung wird mit folgenden Ergebnissen begründet:
 - a) Die Mössbauerspektroskopie zeigt, daß das Fe in unterschiedlichen Mengen in die Silikate eingebaut wird. Sowohl Oxidationsstufe als auch Koordinationszahl sind für das Gelb nicht signifikant.
 - b) Über die Röntgendiffraktometrie ist (mit Ausnahme des Wollastonits) trotz Fe-Einbaus in die Silikate keine Gitterkonstantenverschiebung feststellbar. Dies sowie die kontinuierliche Abnahme der Kristallinität des Diopsids bei zunehmendem Fe-Einbau ist über die Ausbildung von Fehlordnungsbereichen zu erklären.
 - c) In den Silikatstrukturen, die viel Fe einbauen können, werden auch energetische Verlagerungen der zwischen (Si,Al)

und Fe liegenden (Si,Al)-O Schwingungen beobachtet.

d) Die Remissionsspektroskopie zeigt, daß die gelben Farbbanden der Silikate auf nicht entartete Elektronenzustände im höherenergetischen Bereich zurückzuführen sind, die allgemein als Elektronenüberführungsbanden zwischen Fe und O charakterisiert werden können.

e) Über die magnetochemischen Messungen wird eine verstärkte Wechselwirkung zwischen Fe und O bestätigt. Diese macht sich zum einen über kovalente Bindungsanteile, zum anderen über die magnetischen Eigenschaften einiger Silikatstrukturen bemerkbar, welche durch Superaustausch über das zwischen den Fe-Ionen liegende O-Ion erklärbar sind.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- ADAMS, D.M., *Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, London, New York, Toronto 1974
- ALLEN, L.C., The shape of molecules, *Theor. Chim. Acta* 24, 117-131, 1972
- AMTHAUER, G., Gemischte Valenzzustände des Eisens in Mineralen, *Fortschr. Mineral.* 60 (2), 119-154, 1982
- ANDERSON, S., WADSLEY, A.D., Crystallographic shear and diffusion paths in certain higher oxides of Nb, Ta, Mo, Ti, *Nature* 211, 581, 1966
- ANDERSON, J.S., HYDE, B.C., On the possible role of dislocations in generating ordered and disordered shear structures, *J. Phys. Chem. Solids* 28, 1393, 1967
- ANDERSON, W.L., STUCKI, J.W., Effect of structural Fe^{2+} on visible absorption spectra of nontronite suspensions, M.M. Mortland (ed.), V.C. Farmer: *Developments in sedimentology* 27, Internat. Clay Conference 1978, Elsevier
- ANNESTEN, H., Mössbauer studies of natural biotites, *Am. Mineral.* 59, 143-151, 1974
- BANCROFT, G.M., BURNS, R.G., MADDOCK, A., Application of Mössbauer effect to silicate mineralogy. Part I. Iron silicates of known crystal structure, *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 2219-46, 1967 b
- BANCROFT, G.M., WILLIAMS, P.G.L., Mössbauer spectra of minerals along the Diopside-Hedenbergite tie line, *Am. Mineral.* 56, 1617-1625, 1971
- BATES, C.H., WHITE, W.B., ROY, R., The solubility of transition metal oxides in zinc oxide and the reflectance spectra of Mn^{2+} and Fe^{2+} in tetrahedral fields, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 397, 1966
- BATES, T., Ligand field theory and absorption spectra of transition metal ions in glasses, in: *Modern aspects of the vitreous state*, Butterworths, London, 195-254, 1962
- BAUR, W.H., Bond length variation and distorted coordination polyhedra in inorganic crystals, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* 6, 129-155, 1970
- BECK, P.A., *Electronic structures and Alloy Chemistry of Transition Metals*, Interscience Publishers, New York, 1963

- BELL, P.M., MAO, H.K., Crystal-field effects of iron and titanium in selected grains of Apollo 12, 14, 15 rocks, glasses and fine fractions, Proc. Third Lunar Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl. 3, 1, 545-553, 1972
- BROWN, G., The x-Ray identification and Crystal Structures of Clay Minerals, London, Mineralogical Society (Clay Minerals Group) 3rd edition, 1972
- BROWN, G.E., GIBBS, G.V., RIBBE, P.H., The nature and the variation in length of the Si-O and Al-O bonds in framework silicates, Am. Mineral. 54, 1044-1061, 1969
- BURNS, R.G., Mineralogical application of crystal field theory, University Press, Cambridge, 1970
- CAMERON, M., SUENO, S., PREWITT, C.T., PAPIKE, J.J., High Temperature Crystal Chemistry of Acmite, Diopside, Hedenbergite, Jadeite, Spodumen, Ureyite, Am. Mineral. 58, 594-618, 1973
- CHARLESTON, R.J., Keramik Vom gebrannten Ton zum Porzellan, Ebeling Publishing Limited, London, 1977
- CLARK, P. Jr., Absorption spectra of some silicates in the visible and near infrared, Am. Mineral. 42, 732, 1957
- CLARK, J.R., APPLEMAN, D.E., PAPIKE, J.J., Bonding in 8 ordered clinopyroxenes isostructural with diopside, Contrib. Mineral Petrol. 20, 81-85, 1968
- CLOGSTON, A.M., Resonance, Interaction of Magnetic Crystals with Radiation in the Range 10^4 - 10^5 cm⁻¹, J. Appl. Phys. 31, 1985, 1960
- COLE, W.F., SEGNET, E.R., High temperature Phases developed in some Kaolinite-Mica-Quartz Clays, Trans. Br. Ceram. Soc. 62, 375, 1963
- CRUICKSHANK, D.W.J., The role of 3d-orbitals in π -bonds between a) Silicon, Phosphorous, Sulphur or Chlorine and b) Oxygen or Nitrogen, J. Chem. Soc. 5486-5504, 1961
- DAHL, L.F., de GILL, E.R., FELTHAM, R.D., The solid-state Structures of Dinitrosyliron, Iodide and Dinitrosylcobalt Iodide: The stereo chemical consequences of strong metal-metal interactions in ligand bridged complexes, J. Am. Chem. Soc. 91, 1655, 1969
- DALE, B.W., Mössbauer Spectroscopy, Contemp. Phys. 16 (2), 127-146, 1975

- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J., Rock forming minerals, Longman, Great Britain, 6. Aufl., I u. II, 1972
- De KEYSER, W.L., CYPRES, R., Cristallisation de la silice colloïdale sous l'action des minéralisateurs, *Si1, Ind. R.*, XXVI, 43, 5, 1961
- DODD, C.G., RIBBE, P.H., Soft x-Ray Spectroscopy of Ferrous Silicates, *Phys. Chem. Miner.* 3, 145-162, 1978
- DOWTY, E., UNDSLEY, D.H., Mössbauerspectra of synthetic hedenbergit-ferrosilit pyroxenes, *Am. Mineral.* 58, 850-868, 1973
- DUFURNIER, D., L'utilisation de l'eau de mer dans la préparation des pâtes céramiques calcaires, premières observations sur les conséquences d'un tel traitement, 3^e Colloque National d'Archéométrie du C.N.R.S., France, 1981
- EASTMAN, D.E., FREEOUF, J.L., Photoemission partial state densities of overlapping p and d states for FeO, *Phys. Rev. Lett.* 34, 395-398, 1975
- EYGES, L., Physics of the Mössbauer Effect, *Am. J. Phys.* 33, (10), 790-802, 1965
- FARMER, V.C., The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society, London, 1974
- FAYE, G.H., The optical absorption spectrum of tetrahedrally-bonded Fe³⁺ in orthoclase, *Can. Mineral.* 10, 112, 1969
- FAYE, G.H., On the optical absorption spectra of di- and trivalent iron in corundum: a discussion, *Am. Mineral.* 56, 344-348, 1971
- FERGUSON, J., Spectroscopy of 3d complexes, *Prog. Inorg. Chem.* 12, 159-294, 1970
- FIGGIS, B.N., LEWIS, J., The Magnetic Properties of Transition Metal Complexes in: Progress in Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, New York 6, 37, 1964
- GADSDEN, J.A., Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds, Butterworth, London, 1975
- GIBBS, G.V., HAMIL, M.M., LOUISNATHAN, S.J., BARTELL, L.S., Yow, H., Correlation between Si-O bond length, Si-O-Si angle and bond overlap population calculated using extended Hückel molecular orbital theory, *Am. Mineral.* 57, 1578-1613, 1972
- GIESE, R.F., Interlayer bonding in kaolinite, *Clays Clay Miner.* 21, 145-149, 1973, 23, 165-166, 1975

- GLOCKER, R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Springer Verlag, Berlin Göttingen, 3. Auflage, 1949
- GOEHRING, M., DAUM, K.-W., WEISS, J., Thionitrosylkomplexe von Übergangsmetallen, Z. Naturforsch. 10b, 298, 1955
- GOLDMAN, D.S., ROSSMAN, G.R., PARKIN, K.M., Channel Constituents in Beryl, Phys. Chem. Miner. 3, 225-235, 1978
- GREENWOOD, N.N., Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstoichiometrische Verbindungen, Verlag Chemie, 1973
- GRIFFITH, W.P., Raman spectroscopy of minerals, Nature 224, 264-266, 1969b
- HABERDITZEL, W., Magnetochemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1968
- HAFNER, S.S., HOCKENHOLZ, H.G., Mössbauerspectra of synthetic ferri-diopside, Nature Phys. Sci. 233 (36), 9-11, 1971
- HANKE, K., Beiträge zu Kristallstrukturen vom Olivin-Typ, Beitr. Mineral. Petrogr. 11, 535, 1965
- HEIMANN, R., FRANKLIN, U.M., Archaeo-thermometry: The assessment of Firing Temperatures of Ancient Ceramics, J. Internat. Inst. Conserv.-Can. Group 4 (2), 23-45, 1980
- HELLWEGE, K.H., Einführung in die Festkörperphysik I, II, III, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970
- HOFFMANN, B., Die Rolle handwerklicher Verfahren bei der Formgebung in Serien hergestellter reliefverzierter Terra Sigillata, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1983
- HUGGINS, F.E., Mössbauer studies of iron Minerals under pressure of up to 200 kilobars, in: R.G.J. Strens (ed.), The Physics and Chemistry of Minerals and Rocks, John Wiley & Sons, London, New York, 1974
- HUSH, N.S., Homogeneous and heterogeneous optical and thermal electron transfer, Electrochim. Acta 13, 1005, 1968
- IBERG, R., Beitrag zur Thermochemie von Ziegelton, Tonind. Ztg. 95, 79-81, 1971
- IBERG, R., PETERS, T., MUMENTHALER, T., Beitrag zur Thermochemie von Ziegelton, Tonind. Ztg. 96, 34-37, 1972
- IWAMOTO, N., TSUNAWAKI, Y., NAKAGAWA, H., YOSHIMURA, T., WAKABAYASHI, Investigation of calcium-iron-silicate glasses by the mössbauer method, J. Non-Cryst. Solids 29, 347, 1978

- JORGENSEN, C.K., Chemical bonding inferred from visible and ultraviolet absorption spectra, *Solid State Phys.* 13, 376-462, 1962 a
- KELLER, W.D., SPOTTS, J.H., BIGGS, D.L., Infrared spectra of some rock forming minerals, *Am. J. Sci.* 250, 453, 1952
- KIMATA, IBARAKI, M., Crystal chemistry of Ca-melilites on x-ray diffraction and infrared absorption properties, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 139, 1, 4358, 1980
- KINGERY, W.D., Introduction to ceramics, Wiley, New York, 1960
- KITTEL, C., Einführung in die Festkörperphysik, John Wiley & Sons, Frankfurt, 1973 u. 1983
- KLAARENBEEK, F.W., The development of yellow colours in calcarous bricks, *Trans. Br. Ceram. Soc.* 60, 738-772, 1961
- KLEMM, W., Magnetochemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1936
- KNOLL, H., Zur Farbe von Tonkeramik: Reflexionsspektroskopische Untersuchung des Scherbens von oxidierend gebrannter Tonware (Terra Sigillata), Informationsblätter zur Nachbarwissenschaft der Ur- und Frühgeschichte INW 7, Physik 7, 1, 1976
- KNOLL, H., Remissionsspektroskopische Untersuchung des oxidierenden Brennens von Tonkeramik, *Acta Praehistorica et archaeologica* 9/10, 113, 1978/9
- KOIDE, S., PRYCE, M.H.L., Intensity calculation of some optical lines in hydrated manganous salts, *Philosophica Magazin* 3, 607, 1958
- KOLESOVA, V.A., Infrared absorption spectra of synthetic alkali and alkali earth metal aluminate, *Opt. Spektrosk.* 10, 414-417, 1961
- KONIG, E., MADEJA, K.J., Infrared spectra at the $5T_2-1A_1$ crossover in iron (II) complexes, *Spectrochim. Acta* 23A, 45, 1967b
- KORTUM, G., Reflexionsspektroskopie, Berlin, Heidelberg, New York, 1969
- KULBICKI, G., High Temperature Phases in Montmorillonite, *Natl. Acad. Sci. Publ.* 566, 144-158, 1958
- KUPER, C.G. (ed.), WHITFIELD, G.D., Polarons and Excitons, Oliver and Boyd, Edinburgh, London, 1983
- KYPRIOTIS, P., Darstellung und Untersuchung von Metall (I) Hydrogen-Oxobis (Selenito) V Anadateu (IV), $Me^1H[VO (SeO_3)_2]$, Dissertation, Berlin 1981

- LATSHAW, G.L., A Mössbauer effect study of iron implanted into silicon, diamond and germanium, Ph.D. Thesis, Stanford University, 1-110, 1971
- LAZAREV, A.N., Vibrational Spectra and Structure of Silicates, New York, London, Consultants Bureau, 1972
- LAZAREV, A.N., TENISHEVA, T.F., Vibrational spectra of silicates. III. Infrared spectra of the pyroxenoids and other chain meta-silicates, Optics and Spectroscopy 11, 316-318, 1961
- LEHMANN, H., DUTZ, H., Die Ultrarotspektroskopie als Hilfsmittel zur Bestimmung des Mineralbestandes und der Mineralneubildung in Roh- und Werkstoffen der Steine und Erdindustrie, Tonind. Ztg. 83, 219, 1959
- LEHMANN, G., Farbzentren des Eisens als Ursache der Farbe des Amethyst, Z. Naturforsch. 22a, 2080, 1967
- LEHMANN, G., Zur Farbe von Rosenquarz, Neues Jahrb. Mineral. Mh., 222-225, 1969a
- LIEBAU, F., Bemerkungen zur Systematik der Kristallstrukturen von Silikaten mit hochkondensierten Anionen, Z. Phys. Chem. 206, 73-92, 1956
- LIEBAU, F., Silicates with branched anions: a crystallo-chemical distinct class, Am. Mineral. 63, 9-10 u. 918-23, 1978
- LITTLER, J.G.F., WILLIAMS, R.J.P., Electrical and optical properties of Crocidolite and some other iron compounds, J. Chem. Soc., 6368, 1965
- MACKENZIE, W.S., ZUSSMAN, J., The feldspars, Manchester University Press, Crane, Russak & Comp. Inc., New York, 1974
- MAGGETTI, M., RADCZEWSKI, O.E., Zur Brennfarbe eisenhaltiger Tone, Keram. Z. 27, 1-5, 1975
- MAGGETTI, M., Mineralogische Untersuchungen zur Farbe gebrannter Tone, Bull. Soc. Frib. Sci. Nat. 64, 46-62, 1975
- MAGGETTI, M., Composition of Roman Pottery from Lousanna (Switzerland), British Museum Occasional Paper 19, 33-49, 1981
- MANIATIS, Y., SIMOPOULOS, A., KOSTIKAS, A., Moessbauer Study of the effect of calcium content on iron oxide transformations in fired clay, J. Am. Ceram. Soc. 64 (5), 262-269, 1981
- MANNING, P.G., Optical absorption spectra of Fe³⁺ in octahedral and tetrahedral sites in natural garnets, Can. Mineral. 11, 826-839, 1972c

- MANNING, P.G., NICKEL, E.H., A spectral study of the origin of colour and pleochroism of a Titanaugite from Kaiserstuhl and of a Riebeckite from St. Peter's Dome, Colorado, Can. Mineral. 10, 71, 1969
- MANNING, P.G., TOWNSEND, M.G., Effect of second nearest neighbour interaction on oscillator strengths in garnets, J. Phys. C 3, L 14-50, 1970
- MARFUNIN, A.S., Spectroscopy, Luminiscence and Radiation Centers in Minerals, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979
- MATSUI, Y., BANNO, S., Partition of divalent transition metals between coexisting ferromagnesian minerals, Chem. Geol. 5, 259-265, 1970
- MEGAW, H.D., The architecture of the feldspars, in: W.S. Mac Kenzie J. Zussman, The feldspars, Manchester University Press, Crane, Russak & Comp. Inc., New York, 1974
- MILKEY, R.G., Infrared spectra of some tectosilicates, Am. Mineral. 45, 990, 1960
- MIYASHIRO, A., Calcium-poor garnet in relation to metamorphism, Geochim. et Cosmochim. Acta 4, 179, 1953
- MOENKE, H., Ultrarotabsorption und das "Kapitel B der Kristallchemie der Silikate" nach N.W. Below, Silikattechnik 14, 65, 1963
- MOTT, N.F., Electrons in Transition Metals, Adv. Phys. 13, 325, 1964
- MÖLLER-HESSE, H., SCHWIETE, H.E., Untersuchungen im Zweistoffsystem Al_2O_3 - SiO_2 , Sprechsaal f. Keramik, Glas, Email 6, 143, 1960
- MULAY, L.N., FISCHER, W., Super (collective) Paramagnetism in Soda-Lime-Silicate Glass with $>5\%$ Fe_2O_3 , Amer. Ceram. Soc., Bull. 44 (4), 343, 1965
- NÖLLER, R., KNOLL, H., Magnetic properties of Calcium-Silicates (Diopside and Gehlenite) doped with Iron (III), Solid State Commun. 47 (4), 237-239, 1983
- NOLL, W., Mineralogie und Technik der bemalten Keramiken Altägyptens, Neues Jahrb. Mineral. Abh. 133 (3), 227-240, 1978
- OMORI, K., Infrared absorption spectra of some essential minerals, Science Reports, 3rd Ser. 7, 101, 1961

- OMORI, K., Infrared studies of essential minerals from 11 to 25 microns, Science Reports, 3rd Ser. 9 (1), 65, 1964
- OMORI, K., Analysis of the infrared absorption spectrum of diopside, Am. Mineral. 56, 1607, 1971
- ORGEL, E., An introduction to transition-metal chemistry, Ligand-Field-Theory, London: Methuen & Co LTD, New York: John Wiley & Sons INC, 1960
- PAPIKE, J.J., PREWITT, C.T., SUENO, S., CAMERON, M., Pyroxenes: Comparisons of real und ideal structural topologies, Z. Kristallogr. 138, 254-273, 1973
- PAULING, L., The nature of the chemical bond, 3rd ed., Oxford & IBH Publishing Co., Calcutta, Bombay, New Delhi, 1960
- PEPPERHOF, W., Anwendung der Ultrarotspektren auf die Best. der Mineralbestandteile in Schlacken und feuerfestem System, Arch. Eisenhüttenwes. 29, 153-158, 1958
- PETERS, T.J., JENNI, J.P., Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeltonen, Beitr. Mineral. Schweiz, Geotechnische Serie, Lieferung 50, 1973
- PILZ, G., Möglichkeiten der Brennfärbenbeeinflussung bei Ziegeltonen, Ziegelind. 13, 474-480, 1960
- POVARANNYKH, A.S., The use of infrared spectra for the determination of minerals, Am. Mineral. 63, 956-959, 1978
- PREWITT, C.T., Crystal structures of Pyroxenes at high Temperature in R.G.J. Strens (ed.): The Physics and Chemistry of minerals and Rocks, John Wiley & Sons, London, New York, 1974
- REINBACHER, T., Mössbauerspektroskopische Untersuchungen an eisenhaltigen Silikatphasen, Diplomarbeit, Institut für Anorg. u. Analyt. Chemie, TU Berlin, 1981
- REINEN, D., Anwendung d. Ligandenfeld-Spektroskopie auf Probleme der chemischen Bindung in Festkörpern, Angew. Chemie 24, 991, 1971
- RIEDEL, E., REINBACHER, T., KNOLL, H., NÜLLER, R., Mössbauer and x-Ray Study of a red-yellow ceramic from Tunis and of a similar Clay Mineral from Rheinzabern, Publikation in Vorbereitung, 1984
- ROBBINS, P.W., STRENS, R.G.J., Polarization dependence and oscillator strengths of metal-metal charge-transfer bands in iron (II, III) silicate minerals, Chem., Commun. 75, 508-509, 1968

- RUTSTEIN, M.S., WHITE, W.B., Vibrational spectra of High-Calcium-Pyroxenes and Pyroxenoids, *Am. Mineral.* 56, 877-87, 1971
- RYALL, W.R., THREADGOLD, J.M., Evidence for $[(\text{SiO}_3)_5]_{\infty}$ type chain in inesite as shown by x-Ray and infrared absorption studies, *Am. Mineral.* 51, 754, 1966
- RYE, O.S., Keep your temper under control: Materials and the manufacture of papuan pottery, *Archaeology & Physical Anthropology in Oceania* XI (2), 106-137, 1976
- SAHAMA, T.G., LEHTINEN, M., Infrared absorption of melilite, Suomen Geologinen Seura, *Compt. Rend. Soc. geologique de Finlande* 39, 29-40, 1967
- SAKSENA, B.D., Infrared absorption studies of some silicate structures, *Trans. Faraday Soc.* 57, 242-258, 1961
- SANDFORD, F., LILJEGREN, B., The formation of colour in red and yellow bricks, *Trans. Chalmers Univ. Technol.*, Göteborg, 282, 1-16, 1963
- SCHAIRER, J.F., OSBORN, E.F., The system CaO-MgO-FeO-SiO_2 : 1. Preliminary data on the join $\text{CaSiO}_3\text{-MgO-FeO}$, *J. Am. Ceram. Soc.* 33, 160, 1950
- SCHIEBER, M.M., Experimental Magnetochemistry, Nonmetallic Magnetic Materials, Holland Publishing Comp., Amsterdam, 1967
- SCHLÄFER, H.L., GLIEMANN, G., Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main, 1967
- SCHMIDT, H., Die Bedeutung der Mineralogie bei der Auswahl von Ziegelrohstoffen und geeigneten Zusatzmaterialien, *Mineralogie und Technik* 4, 1977
- SCHOFFA, G., Elektronenspinresonanz in der Biologie, Verlag S. Braun, Karlsruhe, 1964
- SCHOTTKY, W., WAGNER, C., Theorie der geordneten Mischphasen, *Z. Phys. Chem. B* 11, 163-210, 1931
- SCHWIETE, H.E., Reaktionen zwischen Kalk und Tonmineralien, *Tonind. Ztg.* 80 (13/14), 219, 1956
- SEGNIT, E.R., ANDERSON, C.A., Scanning electron microscopy of fired kaolinite, *Amer. Ceram. Soc.*, Bull 50, 480, 1971
- SHANNON, R.D., Systematic Studies of Interatomic Distances in Oxides, in R.G.J. Strens (ed.): *The Physics and Chemistry of Minerals and Rocks*, John Wiley & Sons, London, New York, 1974

- SHANNON, R.D., PREWITT, C.T., Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta crystallogr. B* 25, 925-946, 1969
- SLATER, J.C., Atomic radii in crystals, *J. Chem. Phys.* 41, 3199-3204, 1964
- SLAUGHTER, M., Chemical binding in silicate minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta* 30, 299-314, 323-339, 1966
- SLICHTER, C.P., DRICKAMER, H.G., Pressure-induced Electronic changes in Compounds of iron, *J. Chem. Phys.* 56, 2142, 1972
- SMITH, G., Evidence for absorption by exchange-coupled Fe^{2+} - Fe^{3+} pairs in the near infrared spectra of minerals, *Phys. Chem. Miner.* 3, 375-383, 1978
- TANABE, Y., SUGANO, S., On the absorption spectra of complex ions, *J. Phys. Soc. Japan* 9, 753-779, 1954
- TARTE, P., New applications of infrared spectrometry to crystal-chemical problems, *Silic. Ind.* 28, 345-354, 1963a
- TARTE, P., Infrared spectra of inorganic aluminate and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra, *Spectrochim. Acta* 23A, 2127-2143, 1967
- TAYLOR, W.H., The structure of Sillimanite and Mullite, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 32, 7-13, 1933, *Z. Kristallogr.* 68, 503-21, 1928
- THOMAS, R.A., Phase equilibrium in a portion of the ternary system $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, *J. Am. Ceram. Soc.* 33, 35, 1950
- THOREZ, J., Practical identification of clay minerals, *Dison: Lelotte*, 1976
- TROJER, F.J., The crystal structure of para-Wollastonite, *Z. Kristallogr.* 127, 291, 1968
- VAN DER KRAAN, A.M., Mössbauer effect studies of surface ions of ultrafine $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles, *Phys. Status Solidi A* 18, 215-226, 1973
- VEDDER, W., Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica, *Am. Mineral.* 49, 736, 1964
- WARREN, B.E., The role of silicon and aluminium in complex silicates, *J. Am. Ceram. Soc.* 16, 412, 1933
- WERTHEIM, G., The mössbauer effect, *Nucleonics* 19 (1), 52-57, 1961, Academic Press, New York, 49-84, 1964

- WHITE, W.B., ROY, R., Infrared spectra-crystal structure correlations: comparison of simple polymorphic minerals, Am. Mineral. 49, 1670-1687, 1964
- WHITE, W.B., KEESTER, K.L., Optical absorption spectra of iron in the rock forming silicates, Am. Mineral. 51, 774-791, 1966
- WHITE, W.B., KEESTER, K.L., Selection rules and assignments for the spectra of ferrous iron in pyroxenes, Am. Mineral. 52, 1508-1514, 1967
- WICKERSHEIM, K.A., LEFEVER, R.A., Absorption spectra of ferric iron-containing oxides, J. Chem. Phys. 36, 844-850, 1962
- WINNACKER, KOCHLER, Die Mineralfarben, Chemische Technologie, Bd. 2, Carl Hanser Verlag, München, 1959

8.1. Röntgenfluoreszenzanalysen

SiO ₂	60.04
TiO ₂	0.74
Al ₂ O ₃	18.45
Fe ₂ O ₃	5.32
MnO	0.03
MgO	2.51
CaO	4.85
Na ₂ O	0.51
K ₂ O	3.02

Tab. 8.1.1. Chemismus des Rheinzaberntons (Probe Nr. 252).

	rote Schicht	gelbe Schicht
SiO ₂	63.4	64.7
TiO ₂	0.67	0.61
Al ₂ O ₃	11.91	10.82
Fe ₂ O ₃	5.6	5.1
MnO	0.07	0.06
MgO	1.8	1.79
CaO	11.1	10.8
Na ₂ O	0.97	1.68
K ₂ O	1.91	2.03
P ₂ O ₅	0.18	0.16

Tab. 8.1.2. Chemismus der Tunesienscherbe (Nr. 0229)
(zusätzlich wurden Chlor und Schwefel in der roten Schicht nachgewiesen).

Keramik Nr.	309	310	325	326	327	328	356	408	409	413	419	420
SiO ₂	71.11	68.64	69.64	67.19	69.34	73.52	69.76	72.45	64.34	62.06	68.54	68.05
TiO ₂	0.69	0.75	2.06	2.21	1.15	1.57	0.69	0.81	0.89	0.91	0.77	0.85
Al ₂ O ₃	15.48	17.12	19.51	20.13	19.97	15.81	15.72	17.87	20.33	22.96	16.55	17.36
Fe ₂ O ₃	5.73	5.97	3.20	2.64	5.32	4.53	5.80	3.45	4.93	7.43	5.57	6.10
MnO	0.05	0.03	0.02	0.01	0.03	0.03	0.09	0.03	0.05	0.05	0.03	0.05
MgO	1.76	1.88	1.17	1.19	0.61	1.10	1.66	1.03	2.32	1.60	1.75	1.96
CaO	0.83	0.92	0.49	0.54	0.78	0.75	0.80	0.47	1.21	0.48	0.88	0.69
Na ₂ O	0.56	0.66	0.23	0.25	0.30	0.19	0.80	0.28	0.28	0.27	0.53	0.59
K ₂ O	3.37	3.41	2.47	2.68	1.62	2.15	3.21	3.17	5.76	4.09	3.40	3.51
P ₂ O ₅	0.23	0.17	0.19	0.13	0.19	0.11	0.12	0.12	0.13	0.15	0.44	0.15

Tab. 8.1.3. Chemismus der kalkarmen Keramiken.

8.2. Mössbauerspektren

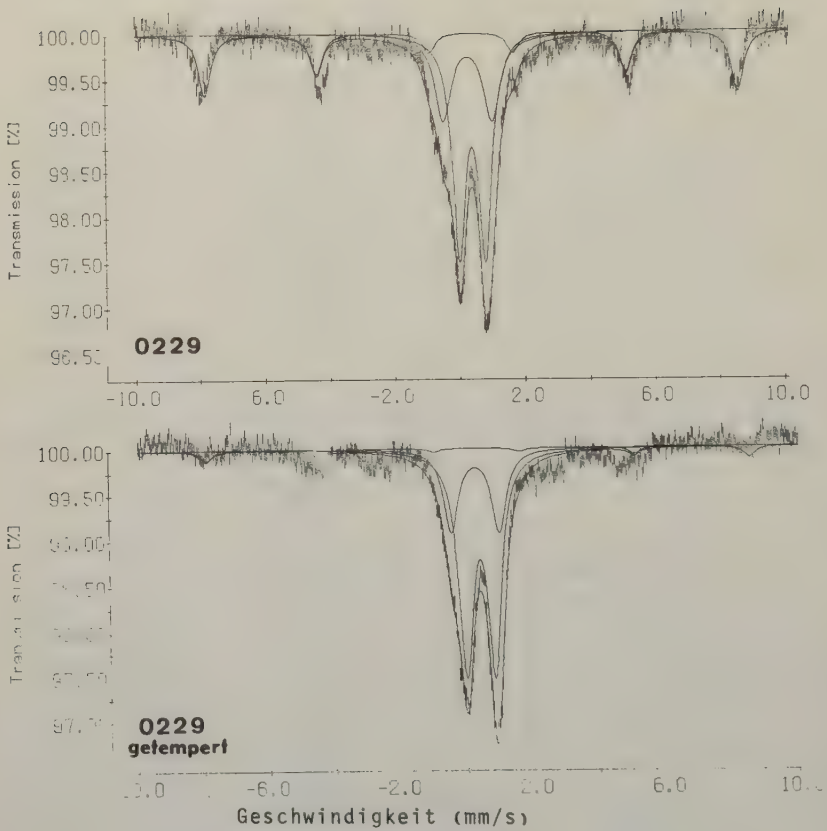


Abb. 8.2.1. Mössbauerspektren der Tunesienscherbe.

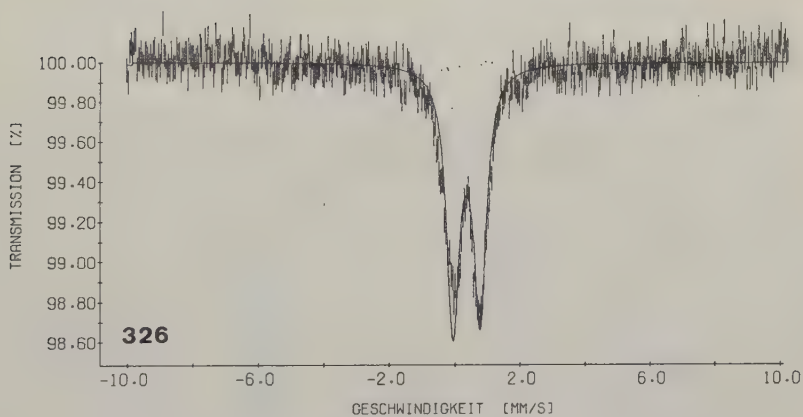
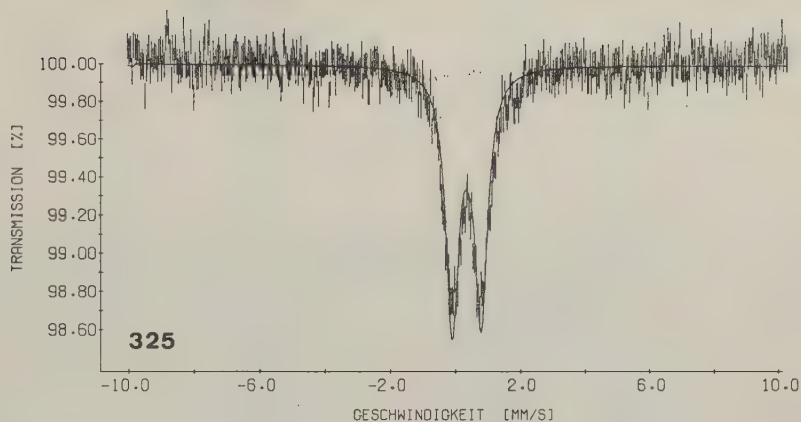


Abb. 8.2.2. Mössbauerspektren gelber kalkarmer Keramiken.

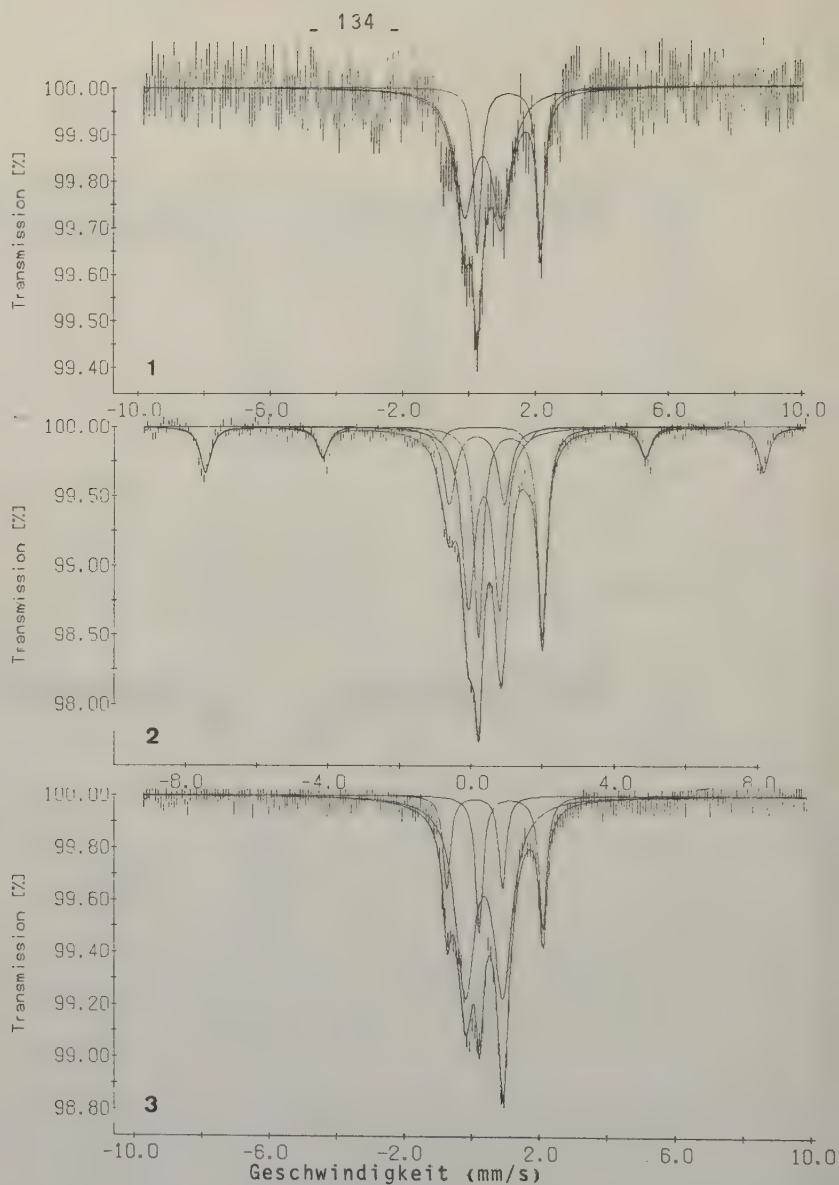


Abb. 8.2.3. Mössbauerspektren des Diopsids mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

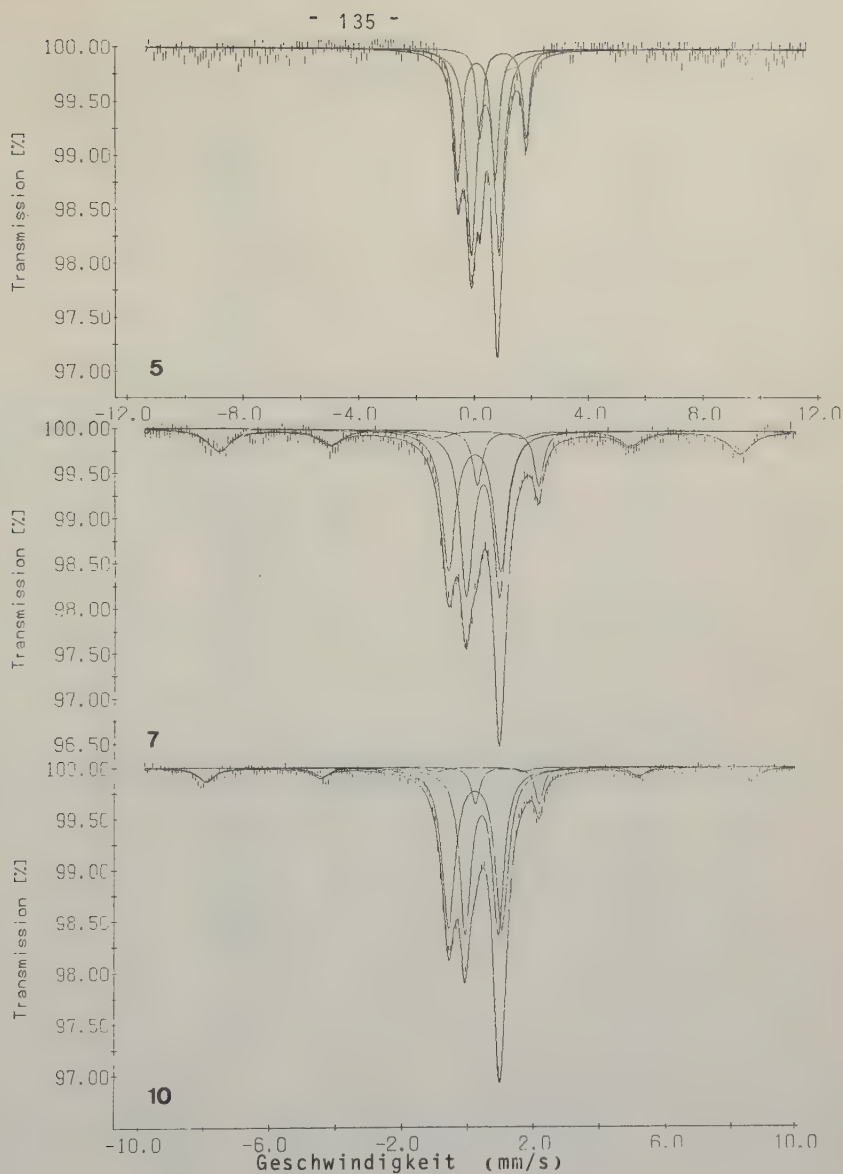


Abb. 8.2.3. Mössbauerspektren des Diopsids mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

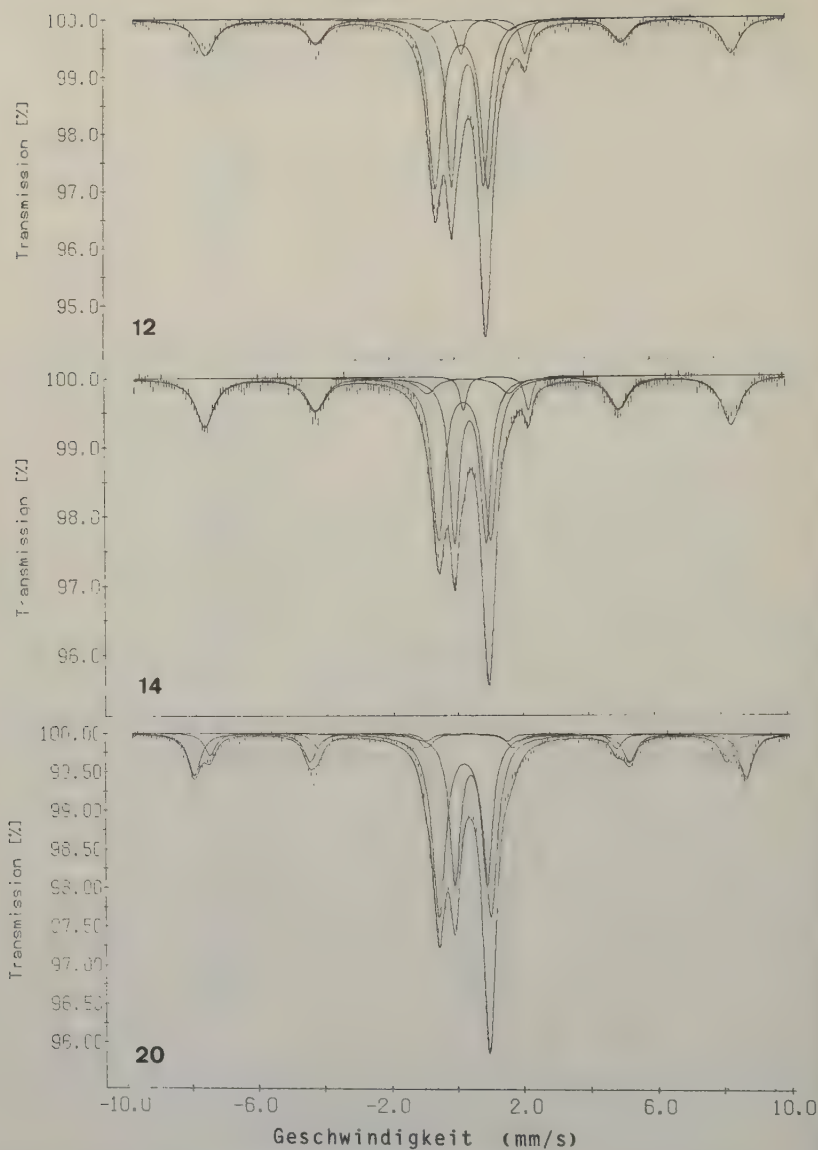


Abb. 8.2.3. Mössbauerspektren des Diopsids mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

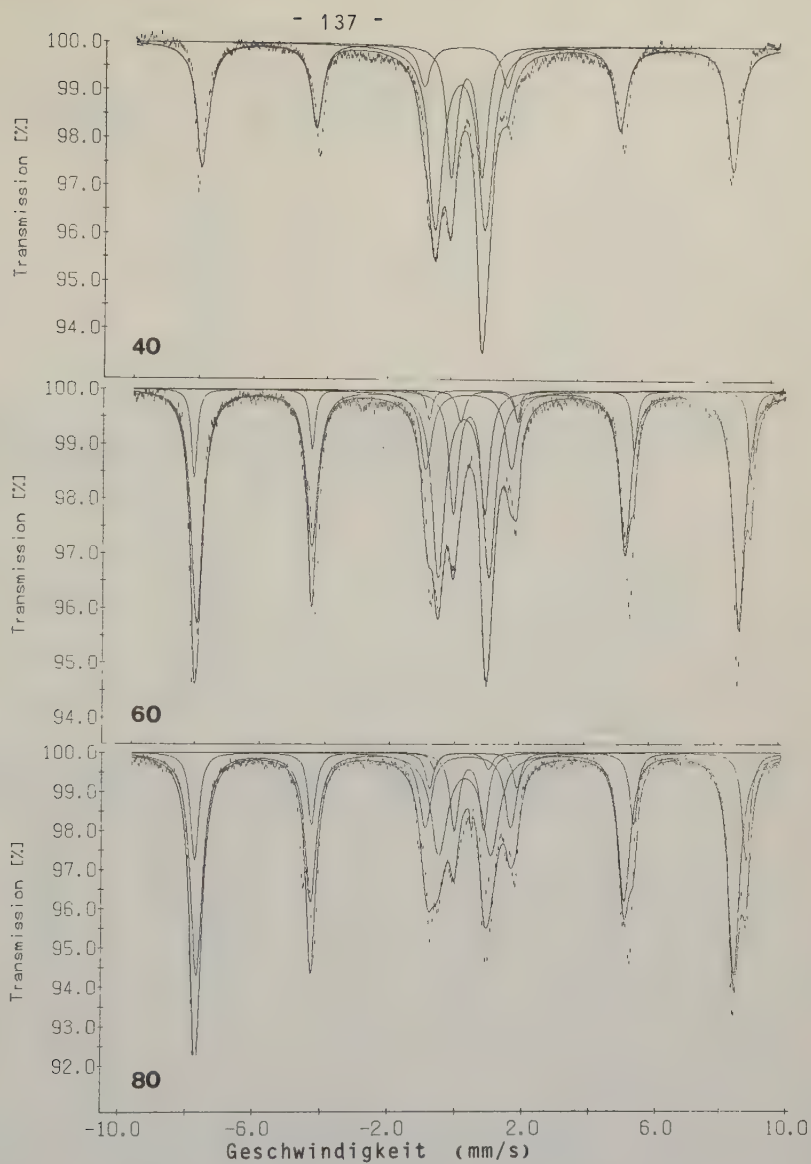


Abb. 8.2.3. Mössbauerspektren des Diopsids mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

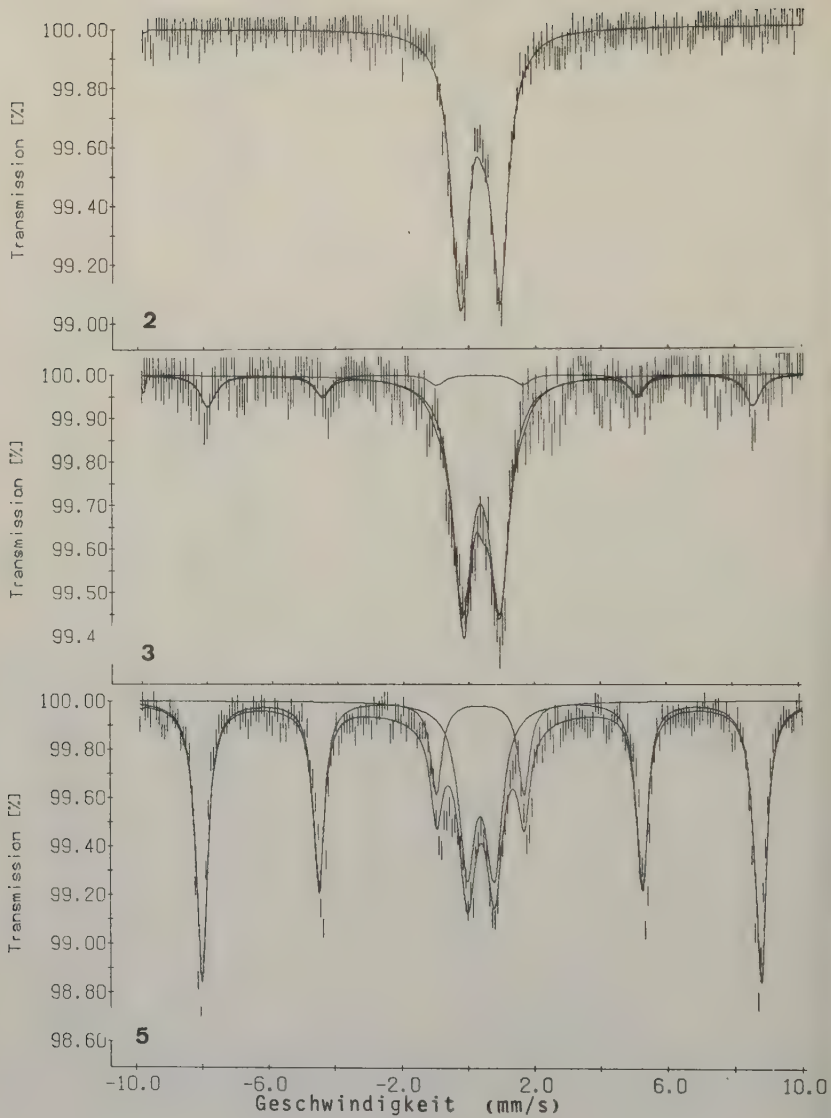


Abb. 8.2.4. Mössbauerspektren des Wollastonits mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

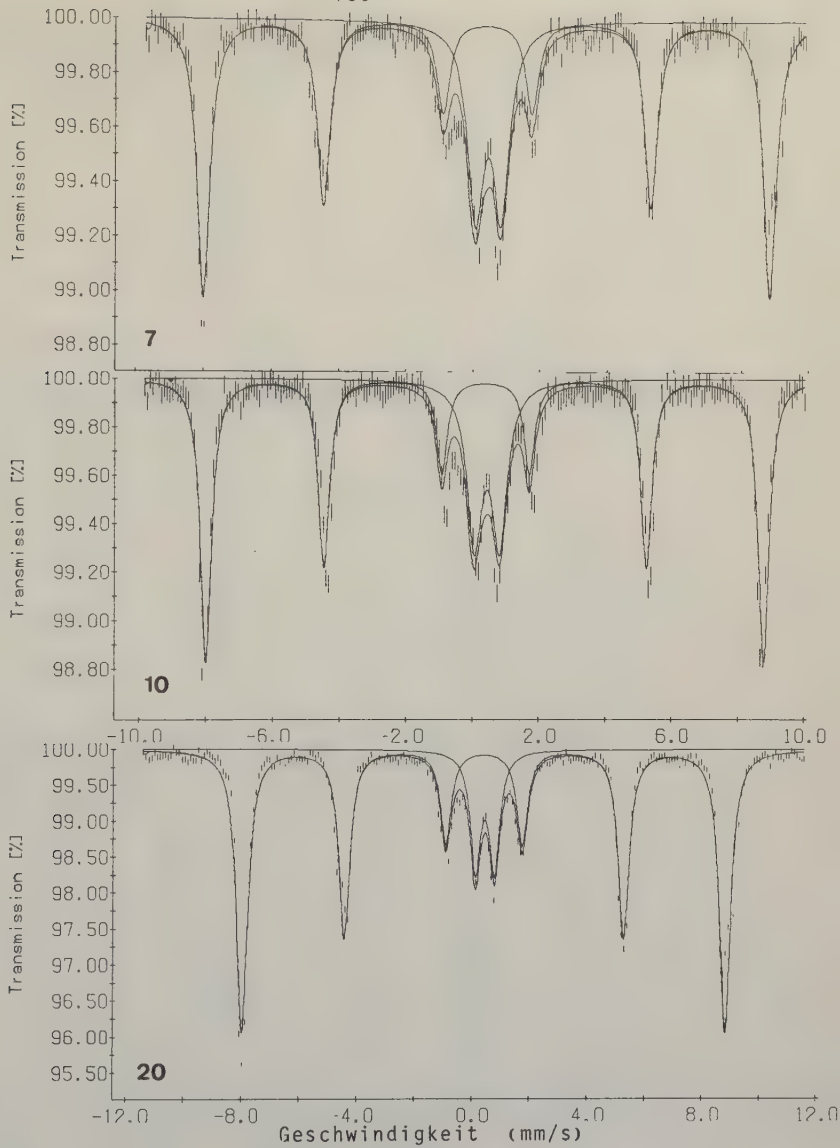


Abb. 8.2.4. Mössbauerspektren des Wollastonits mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

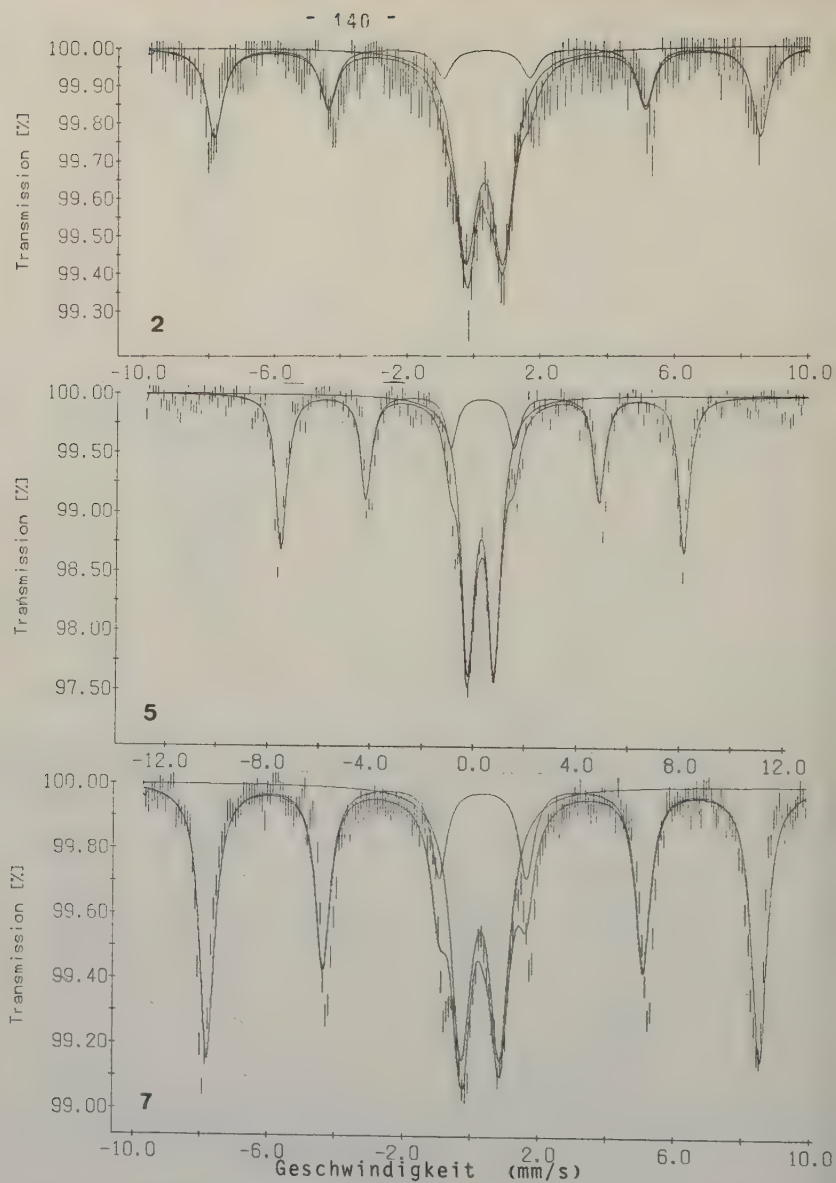


Abb. 8.2.5. Mössbauerspektren des Mullits mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

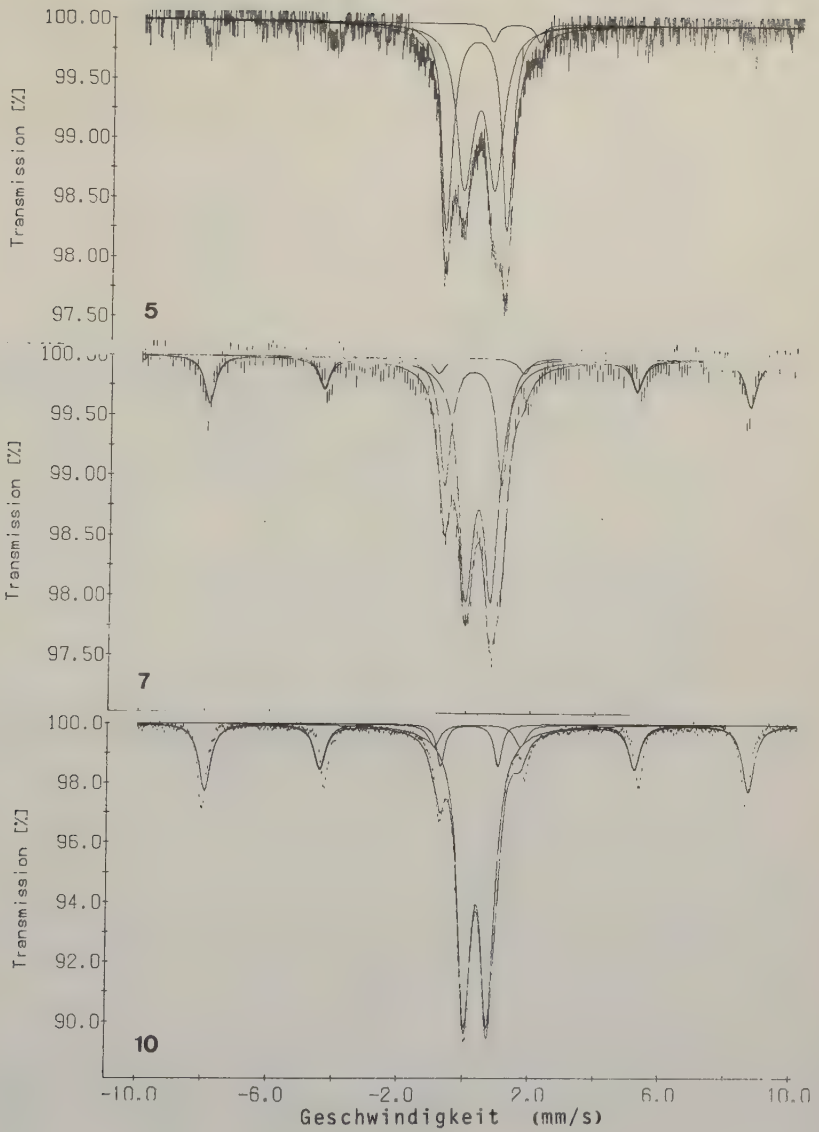


Abb. 8.2.6. Mössbauerspektren des Gehlenits mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

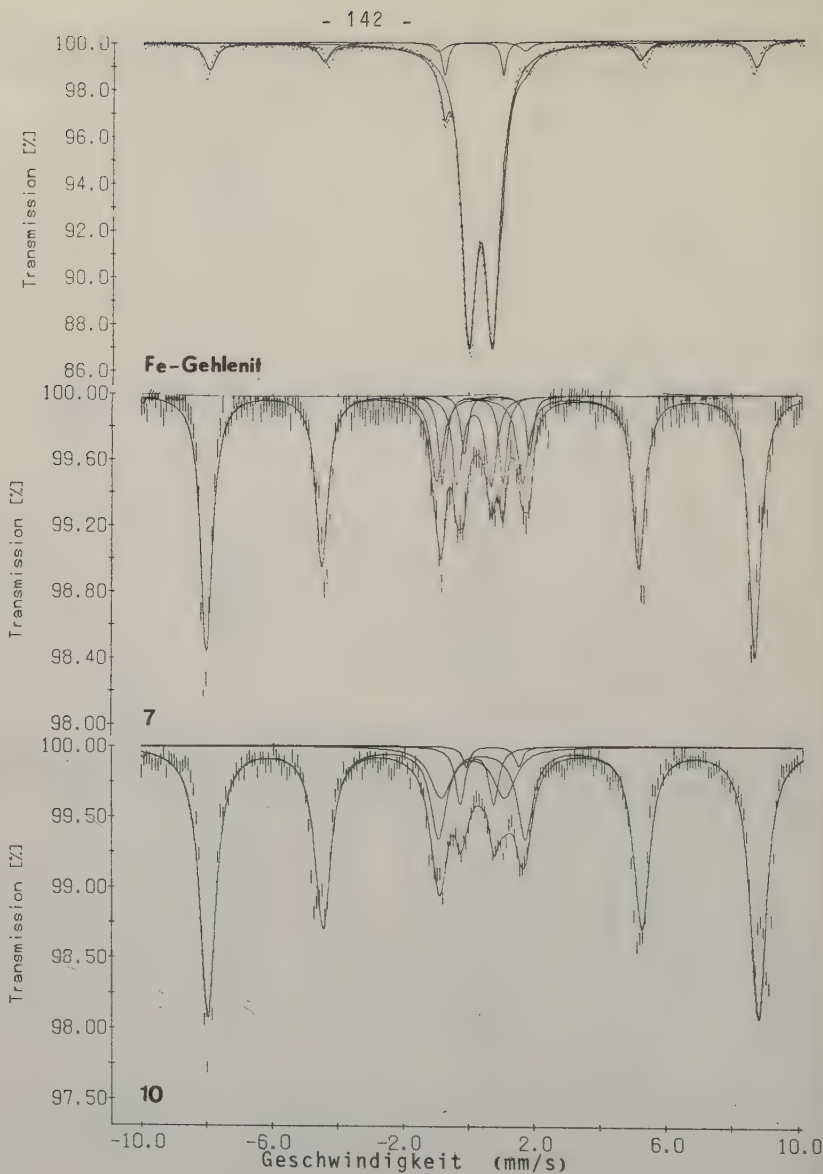


Abb. 8.2.6. Mössbauerspektrum des Fe-Gehlenits und
 Abb. 8.2.7. Mössbauerspektren des Åkermanits mit unterschiedlichen α -Fe₂O₃-Zugaben.

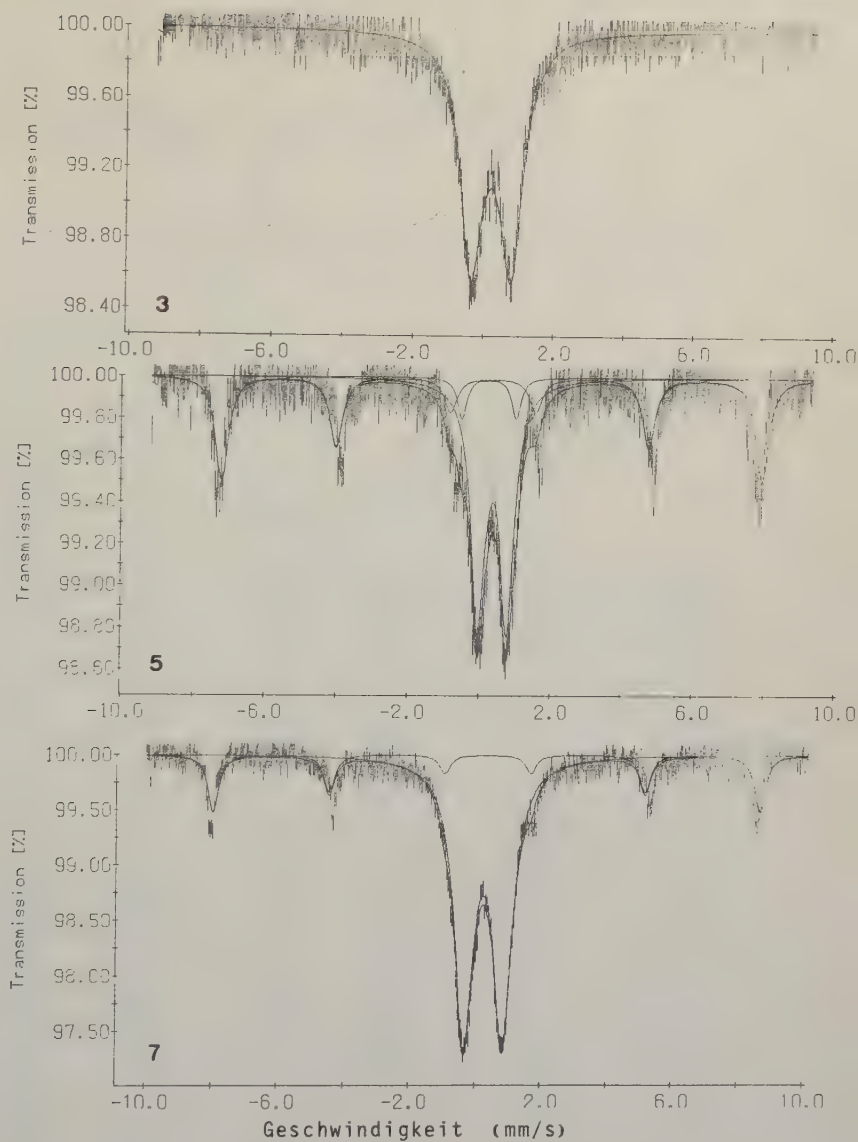


Abb. 8.2.8. Mössbauerspektren des Anorthits mit unterschiedlichen α -Fe₂O₃-Zugaben.

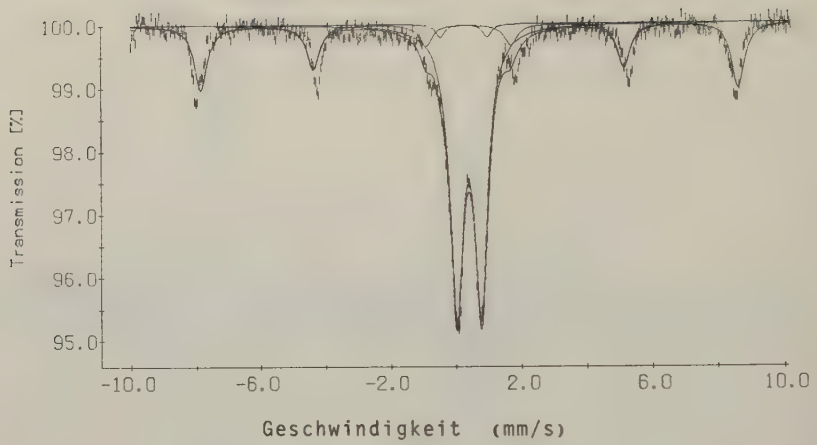


Abb. 8.2.8. Mössbauerspektrum des Anorthits mit 10% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugabe.

8.3. Schwingungsbanden und Ramanspektren

(Literaturwerte hierzu finden sich z. B. bei Gadsden, 1975)

Tab. 8.3.1. -IR- und Ramanbanden des Diopsids

a) IR-Banden

Diop	Diop 5	Diop 7	Diop 60	Diop _{nat}	Diop _{nat} 1100°C
1095sh	-	-	-	1095sh	-
1079s	1071s	1072s	1064s	1073s	1080
1065sh	-	-	-	-	-
1020sh	-	-	-	-	-
985sh	-	-	-	980sh	983
970s	965s	967s	964s	965s	971
922s	907br	908br	908br	920s	927
871s	870br	870br	865br	869s	875
-	-	770w	770m	-	-
-	719br	712br	700m	-	-
679s	672s	672s	670s	673s	675
638s	632s	631s	630s	637	638
-	-	570sh	590sh	-	-
-	-	550sh	560sh	-	-
517s	511s	517s	513s	517s	519
483s	475s	480s	472s	480s	487
430sh	-	430sh	-	430	-
410sh	-	-	-	410sh	410
398s	395s	393s	381s	395s	400
370sh	370sh	-	-	365sh	370
340s	335s	335s	332s	340s	340
311s	305m	-	-	-	-
304m	-	300m	-	304br	304
293m	291m	290m	292br	290s	290
279w	279m	-	279br	-	-
245w	246s	246w	245s	245s	245
221m	216m	-	221sh	221m	221
-	177m	-	-	-	-
169w	-	-	-	169w	169
155s	-	-	-	-	-
149s	149s	148s	148s	149s	149
135sh	135sh	138s	-	-	-
129m	121sh	120m	120sh	-	-
113br	113br	110w	-	-	-
105br	105m	105m	105br	-	-

b) Ramanbanden ($4880\text{\AA}$)

Diop	Diop 7	Diop 60	Diop _{nat}	Diop _{nat} 1100°C
1050s	-	1055	1045m	1045m
1014s	1012	-	1010s	1011s
974s	-	-	-	-
911w	-	-	-	-
856m	-	-	855w	855m
-	770s	761	-	763s
-	711s	-	-	714m
668s	667s	-	663s	663s
640s	-	-	643w	-
560s	-	-	558m	561s
510m	-	-	509w	507w
467m				
415m				
393s	393s	-	390s	390s
369m	-	-	363w	365m
359s	-	-	357m	357s
327s	325m	-	323s	322s
305w	-	-	-	-
258m				
233s	-	-	237w	232m
			228w	
198m	-	-	194w	-
183w	-	-	-	-
169w				
142s	142s	139s	140s	141s
		121		
-	109s	107s	-	110w
-	97s	91s	-	97w
-	81s	82s	-	83w
-	77s	75s	-	77w
-	63s	60s	60s	61w
40s	41s	39s	40s	40s
			30s	

Tab. 8.3.2. IR- und Ramanbanden des Wollastonits

a) IR-Banden

Woll Woll 5 Woll 20 Woll 40

1100s	1090s	1090s	1090s
1070br	1060s	1070br	1070sh
1045br	1035sh	-	-
1020m	1020s	-	-
970s	967s	990s	990s
935br	930s	940s	940s
900br	908s	920br	920sh
-	-	850sh	-
720s	-	719s	720s
685s	680s	-	-
649s	643s	638sh	638w
568s	565s	567s	561s
-	-	523w	-
510s	509s	515br	515sh
490sh	483sh	-	-
477s	475s	-	-
456s	455s	450sh	-
-	-	432s	435s
410	410s	-	-
395m	395s	-	-
340sh	340w	340m	-
325sh	327m	-	-
-	302	310s	319s
294s	294br	299br	-
278w	279s	282w	280m
-	265s	246s	248s
223w	227s	-	227sh
213w	211w	214m	211m
186w	186m	186m	185m

b) Ramanbanden (4880 Å)

Woll 1 Woll 5 Woll 20 Woll 40

-	-	1083	1077
1047	1045	-	-
1022			
983	-	985s	985s
972s	971s	-	-
932	-	931w	931w
891	891	-	-
-	-	763w	770
638s	634s	-	-
579s	-	580s	580s
557	-	559	558
509	-	510	510
467	-	-	-
413s	412s	-	-
371	-	374s	374s
334	340	-	-
172			
140	-	141	141
110	108	108	108
-	-	95	94
-	82	84	83
-	78	78	77
-	61	62	-
40	40	40	40
		29	

Tab. 8.3.3. IR- und Ramanbanden des Mullits

a) IR-Banden

Mull	Mull 5	Mull 10
1162w	1165w	1165br
1130br	1130br	1128sh
1109w	1110br	1102sh
958sh?	-	958sh?
910br	900br	905br
825w	818br	818m
742br	735w	730m
570br	545br	550m
-	-	500w
460br	460w	465w
-	-	360sh
346w	346w	346
310br	310br	-
-	-	294br
254s	255s	252s
213w	211w	211br
207w	207w	-
201w	203w	202w
-	130br	130br
120m	125m	-
105m	104w	-
99m	98w	-

b) Ramanbanden ($4880\text{\AA}$ ab 421 cm^{-1} , bei 1000 cm^{-1} $6471\text{\AA}$)

1048s	1128
1020s	1030
455s	421
	308
	93
	85
	62
	51
	40s
	29

Tab. 8.3.4. IR- und Ramanbanden des Gehlenits

a) IR-Banden

Gehl	Gehl 5	Fe-Gehl
1190br	-	-
1100s	-	-
1020s	1020s	1005br
979s	975s	962br
920br	915s	947br
893s	891br	910br
850sh	850sh	-
815s	815m	845s
-	807m	810s
749s	-	799br
718s	-	-
695s	715s	702br
657s	692sh	-
645sh	648br	650sh
620sh	-	635sh
-	-	-
575s	570br	601br
-	-	562sh
537s	527s	538m
482m	475s	-
479sh	-	471sh
437sh	-	468sh
429sh	-	-
420s	425s	420s
370w	-	-
360s	371s	365br
340s	335s	-
-	-	330s
271br	271br	311br
-	-	294w
229sh	225sh	259br
180s	180s	223br
157w	157w	-
-	-	156m
		119w

b) Ramanbanden ($4880 \text{ \AA}$)

Gehl	Gehl 5	Fe-Gehl
		1100
1051		
1012		
985	986s	
975		
961		
950		
913	918s	
891s		
857s	857	
843		
811		
799	803m	
758		
685		
671		
659		
630	632s	
	627s	
554		
457		
411		
368		
355		
345		
320		
305	307m	
281		
268		
252s		
222		
202		
185		
165		
150		
131		
118		108
		95
		84
		76
		62
40s	62w	40s
	40s	

Tab. 8.3.5. IR- und Ramanbanden des Åkermanit

a) IR-Banden

Åker	Åker 5	Åker 10
-	-	1040sh
1010s	1014s	1008w
		989w
971s	971s	972sh
936s	933s	935s
910sh	909sh	-
850s	850s	850s
-	-	720s
686m	682m	685m
640s	639s	640s
588s	588s	582s
561w	560sh	562w
482s	480s	479s
405s	401s	401s
-	-	-
340s	339s	334br
-	325s	311m
290m	290m	295m
272br	267br	250br
-	-	227sh
211m	210m	209m
180w	180br	-
148m	148m	148w
130br	130br	127w

b) Ramanbanden (4880 Å)

Åker	Åker 5	Åker 10
		1095
1043	-	1043
991	989	989s
970s	970	-
908s	908s	908s
892	-	-
850	-	-
-	720	712br
662s	662s	662s
637	640	638w
602	605	605w
-	-	580w
486	-	-
449	449	-
413	413	-
337	-	-
319s	313	-
227	-	-
-	215	-
105	108	108
-	91	-
-	82	82
-	76	-
61	60	60
40s	40s	40s
-	28	29

Tab. 8.3.6. IR- und Ramanbanden des Anorthits

a) IR-Banden

Anor	Anor 5	Anor 10
1146s	1143s	1143s
1098br	1094br	1098br
1083br	1080br	1080br
1021s	1020br	1020br
990m	988m	-
970sh	965sh	-
950sh	945sh	-
931s	930s	930s
895sh	890sh	-
758s	759s	760s
729s	730s	730s
697sh	699sh	-
680sh	683sh	-
667m	670m	670m
621s	627s	621s
600m	600m	603m
580m	580sh	-
572sh	570s	567s
539s	539s	543s
483s	481s	483s
469s	466s	470s
		430sh
403sh	-	-
392w	390sh	388s
386s	381s	-
354m	354m	357m
320w	320w	324s
307m	305m	308s
279m	275m	278s
244s	247s	246s
232m	230s	230s
208s	208s	207s
179sh	179w	180
159w	160s	160m
142s	140s	140
128s	128s	128

b) Ramanbanden ($4880 \text{ \AA}$)

Anor

Anor 10

981s	
771	
762	762
749	-
687	687
625	625
577	-
558	558
525sh	-
505s	509s
488s	-
460	-
430	-
404	405
371	-
-	359
287	-
-	275
253	-
185	-
145	145
100	110
-	98
-	85
70	78
61	61
40s	40s

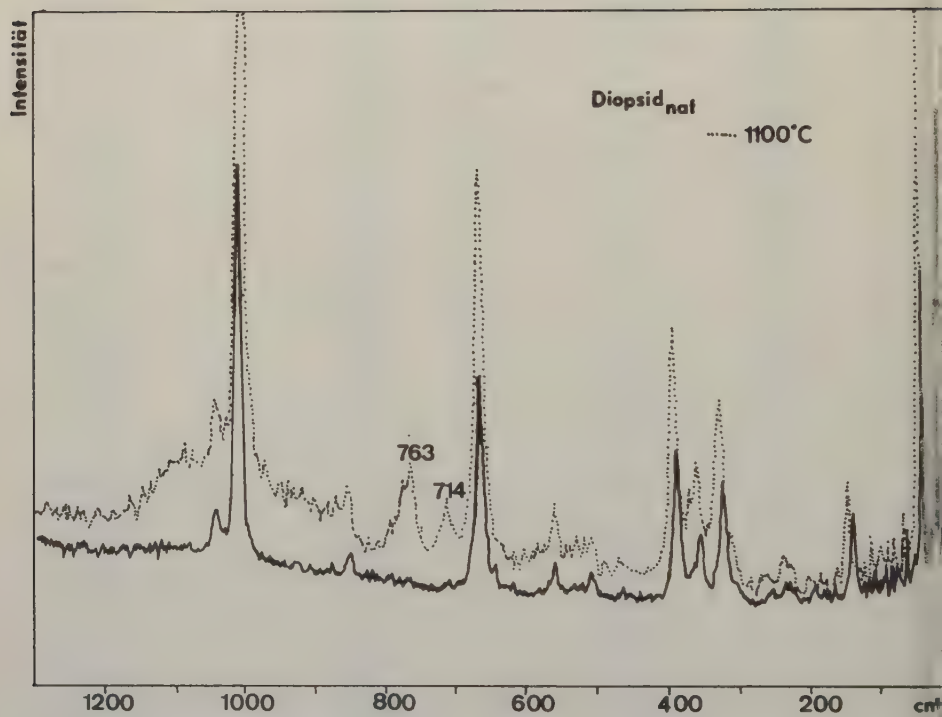


Abb. 8.3.1. Ramanspektren des natürlichen und des auf 1100°C
(a) getemperten natürlichen Diopsids.

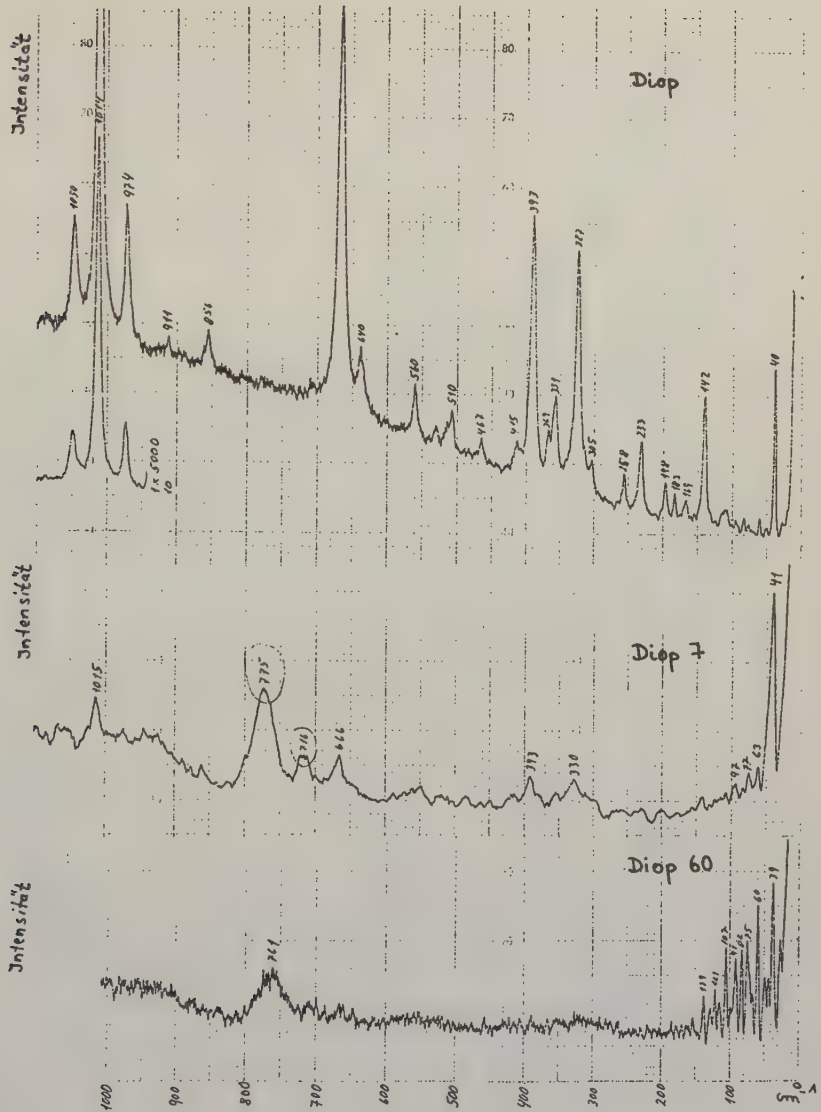


Abb. 8.3.1. Ramanspektren des Diopsids mit unterschiedlichen
(b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

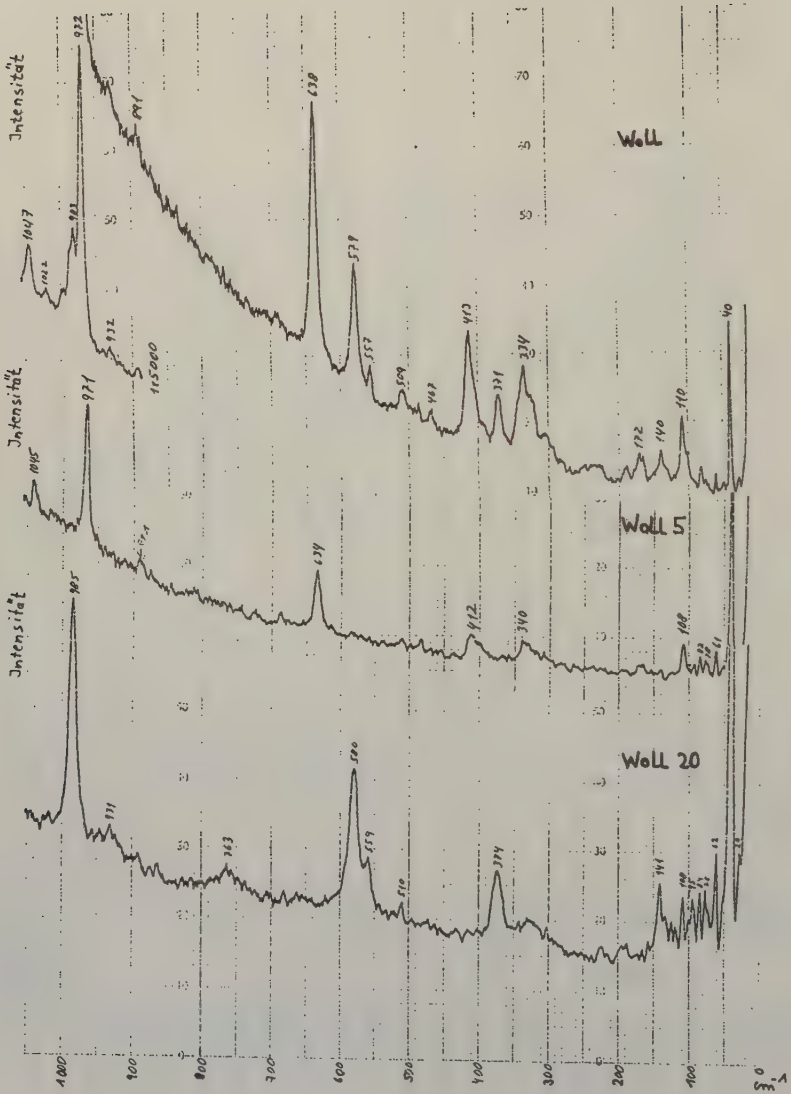


Abb. 8.3.2. Ramanspektren des Wollastonits mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.

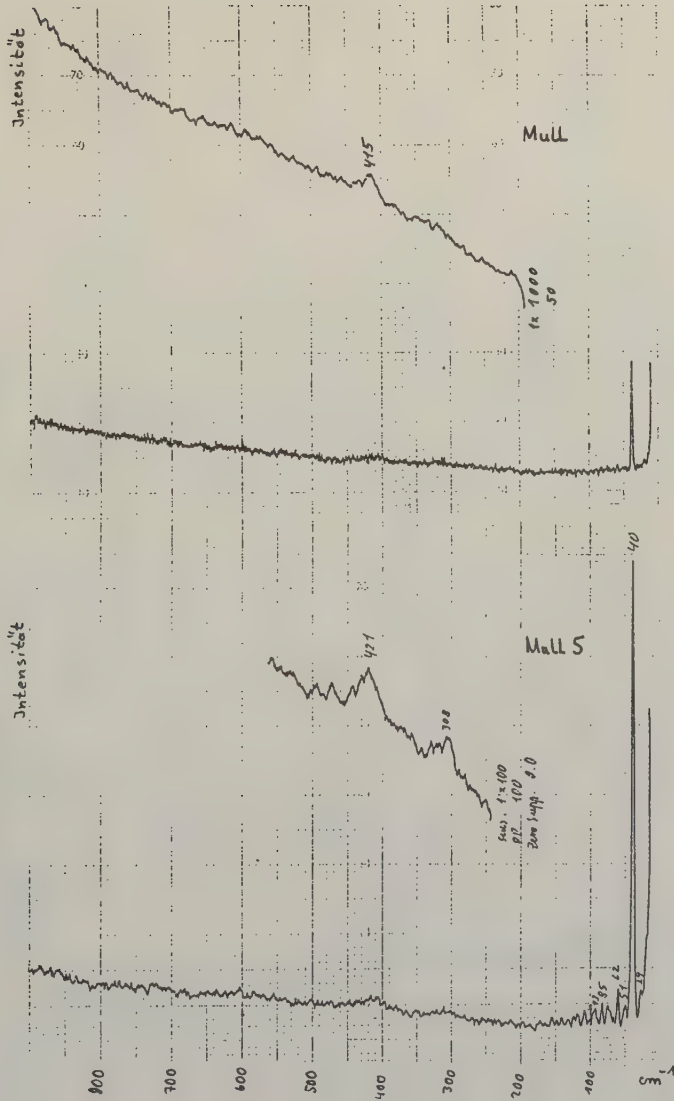


Abb. 8.3.3. Ramanspektren des Mullits und des Mullits mit 5% α -Fe₂O₃-Zugabe.

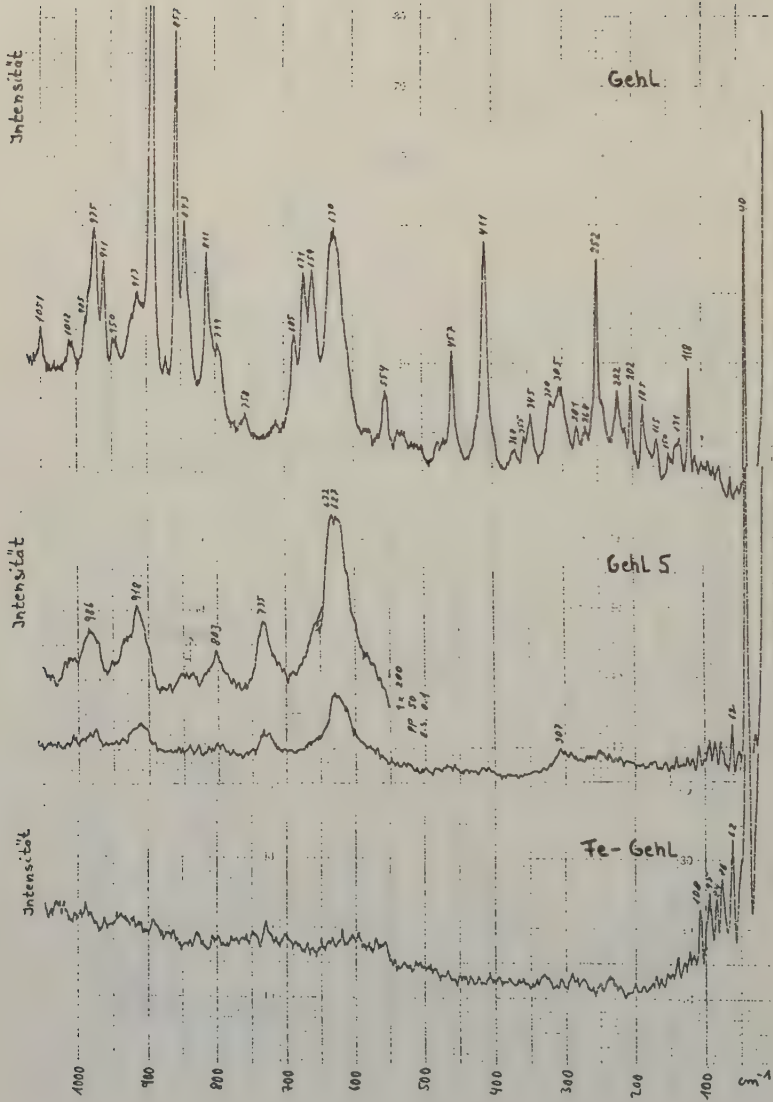


Abb. 8.3.4. Ramanspektren des Gehlenits mit unterschiedlichem Fe-Gehalt.

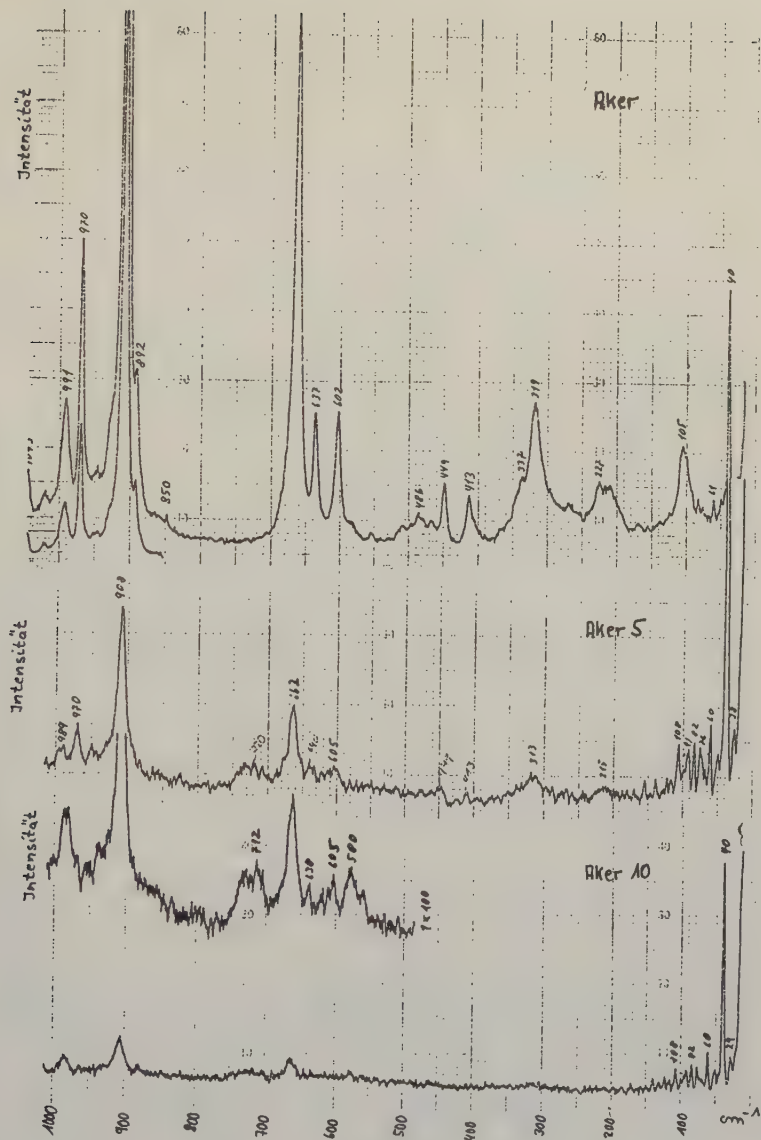
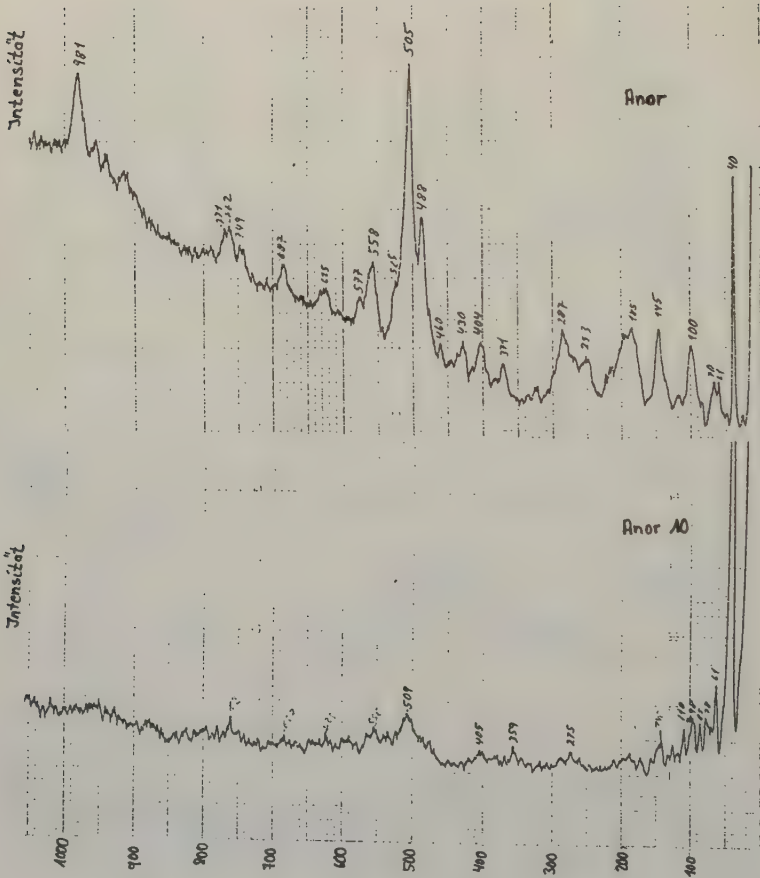


Abb. 8.3.5. Ramanspektren des Åkermanits mit unterschiedlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zugaben.



8.3.6. Ramanspektren des Anorthits und des Anorthits mit 10% α -Fe₂O₃-Zugabe.

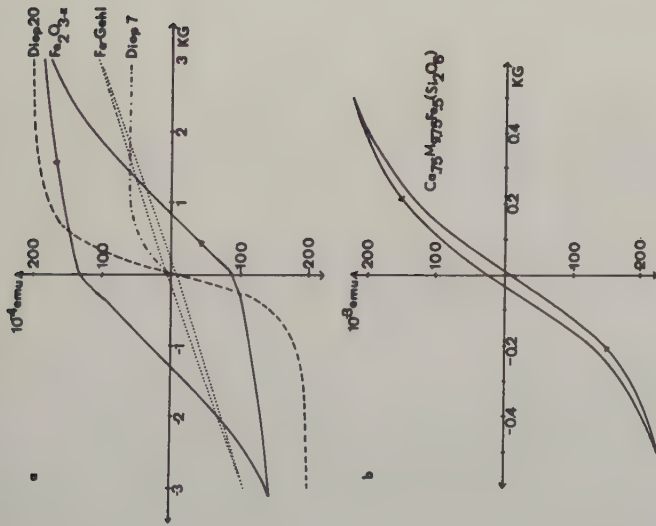
Tab. 8.4. Remissionsbanden

Mineral	% α Fe ₂ O ₃ -Zugabe	Absorptionsbanden					
		[nm]			[cm ⁻¹]		
Diopsid	1	452	816	1034	22124	12279	9615
	3	452	816	968	22124	12500	10246
	5	452	816	968	22124	12500	10246
	7	452	834		22124	11848	
	10	448	768		22321	12658	
	20	448	800		22321	12500	
	40	448	832		22321	12019	
	60	448	840		22321	11905	
Diopsid _{nat}	80	448	848		22321	11792	
		436	744	1048	22935	13441	9542
	auf 900°C erh.	444	736	992	22522	13106	10081
	" 1100°C "	452	772	976	22124	12953	10246
Wollastonit	2	452	832	960	22124	12019	10417
	3	452	832	960	22124	12019	10417
	5	444	752	930	22522	13298	10753
	7	444	752		22522	13298	
	20	444	816		22522	12255	
Mullit	2	440	848		22727	11792	
	5	440	848		22727	11792	
	> 5	444	848		22522	11792	
Anorthit	5	448	848		22322	11792	
	10	446	848		22422	11792	
	15		880			11364	
	20		864			11574	
Åkermanit	5	404	464	848	24700	21552	11792
	7	404	464	848	24700	21552	11792
	10	404	464	976	24700	21552	10246
Gehlenit	5	400	463	816	25000	21598	12255
	7	400	460	816	25000	21739	12255
	10	400	460	816	25000	21739	12255
Fe-Gehlenit		400	460	816	25000	21739	12255

Tab. 8.5. Magnetochemische Meßergebnisse ^{*})

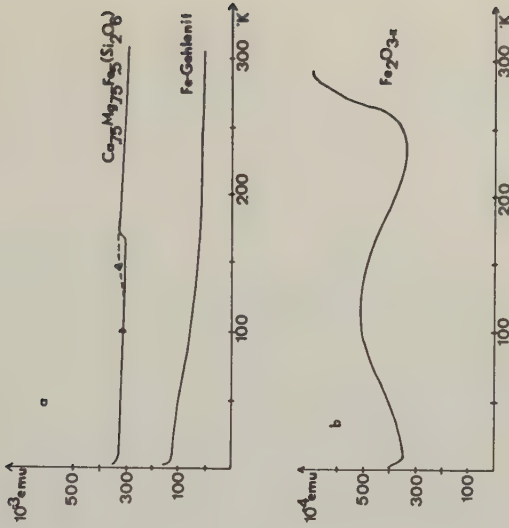
Mineral	$\chi_{g_{ber}} \cdot 10^6$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_m \cdot 10^3$	$\chi_{mFe} \cdot 10^3$	$\theta [K]$	$\frac{\mu_{exp}}{\mu_B}$
$\alpha\text{-Fe}_{203-x}$	109.01 22 20.45	32? 18.5 17.8	17.41 3.51 3.27	248.9 50.2 46.7	? sehr hoch	
Diop _{nat}	4.5 7.2 18.5	4.24 6.78 16.7	0.92 1.47 3.61	22.9 36.7 90.3	8	7.3 7.5 7.1
Diop 3	2.46 3.81 10.99	2.1 3.5 9.26	0.45 0.76 2	42.9 72.4 190.6	33	9.6 9.8 8.3
Diop 7	38.49 43.53 48.5					
Diop 20	255.81 341.6 369.5					
Woll 5	3.8 5.5 14.1	3.4 5.1 13.4	0.39 0.59 1.56	65 98 260	4	12.5 12.4 12.4
Woll 20	9.98 9.27 16.4	4.3 7 16.4	0.5 0.81 1.95	7.1 11.6 27.9	10	4 4.2 3.9
Mull 5	5.37 6.54 18.57	4.1 5.63 14.4	3.4 4.7 12.1	194 268.8 692	0?	21.6 20.7 20.9
Gehl 5	5.22 8.96 20.57	4.8 8.75 17.8	1.31 2.39 4.88	75.26 137.2 279.15	19.5	13 14 11.5
Fe-Gehl	36.49 77? 342	36	9.87 21.11 93.78	16.4 35.2 153.5	64	17 19 13
Åker 5	7.8 8.88 14.51	2.72 3.58 11.2	0.74 0.98 3.05	42 56 174	-25?	10.5 10.2 12
Anor 7	10.56 13.54 25.65	6.05 9.7 24.4	1.68 2.7 6.79	68.6 110.2 277	10	12.6 12.9 12.3

^{*}) für jedes Mineral bei T=298K, T=198K und T=78K



Magnetisierungskurven bei $T=298 \text{ K}$: (a) bis zu 3 kg und $2 \times 10^{-2} \text{ emu}$, (b) bis zu 0.5 kg und $2 \times 10^{-1} \text{ emu}$.

Abb. 8.5. Magnetisierungskurven.



Die im Feld von 3 kg gemessenen Magnetisierungskurven bei Temperaturen zwischen 4 und 300 K : (a) von Diopsid und Gahlenit, (b) von $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3-x$.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin unter wissenschaftlicher Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Knoll angefertigt.

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Knoll für die Anregung zu dem weitreichenden Thema und seine fortwährende Unterstützung zum Verständnis neuauftauchender Fragen,

Frau Prof. Dr. I. Pernoll, Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Hunnius, Herrn Prof. Dr. K. Langer für ihre Diskussionsbeiträge zu den spektroskopischen Untersuchungen,

Herrn Prof. Dr. E. Riedel und Herrn T. Reinbacher für die Mössbauermessungen und die Durchsicht der Ergebnisse,

Herrn Prof. Dr. K. Baberschke für die Aufnahme der Magnetisierungskurven und deren Betrachtung,

Herrn Prof. Dr. W. Franke für sein stetes Interesse an der Arbeit,

Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Schneider für die RFA Analysen,

Herrn H. Juranek für die Anfertigung der Brennserien sowie Herrn Dr. M. Picon für die Bereitstellung der Tunesien-scherbe.

Lebenslauf

Am 20.11.1951 wurde ich in Köln-Lindenthal als Tochter des Professors Dr. Hans Georg Nöller und seiner Ehefrau Helga, geborene Jebesen, geboren. Mein Vater ist von Beruf Physiker.

Am 17.4.1958 wurde ich in die ev. Volksschule Köln, Loreleystraße eingeschult.

Ostern 1962 kam ich in die Sexta der Elisabeth-von-Thüringen Schule, von der ich

am 19.5.1971 mein Reifezeugnis erhielt.

Am 20.10.1971 immatrikulierte ich mich zum Studium der Mineralogie an der Universität zu Köln, von der ich

am 15.6.1978 mein Diplomzeugnis erhielt. Das Thema meiner Diplomarbeit lautet: "Mineralogischer und geochemischer Vergleich von massiven Sulfiderzen und deren 'Eiserne Hüte'".

Bis Jan. 1979 eignete ich mir zur Vorbereitung auf ein Stipendium spanische Sprachkenntnisse an.

Von Jan. 1979 bis Mai 1980 war ich als Stipendiatin der Carl-Duisberg-Gesellschaft in Mexiko, wo ich die Arbeit "La Cerámica de Cempoala" realisierte.

Im Sommer 1980 begann ich an der Freien Universität Berlin meine Doktorarbeit "Untersuchungen zur Farbigkeit oxidierend gebrannter Tonkeramik", die von Oktober 1980 an über die Graduiertenförderung finanziert wurde.

Seit April 1982 bin ich als wissenschaftliche Mitarbeiterin im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin tätig.

